This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

B 479758

MINERALSYNTHETISCHES PRAKTIKUM

VON

E. DITTLER

DRESDEN U. LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Geologische Diffusionen

von **RAPHAEL ED. LIESEGANG.**

Umfang 11¼ Bogen mit 44 Abb. Preis M. 5.—, in Leinen gebund. M. 6.—

Als der Verfasser vor einigen Jahren jene seltsamen physikalisch-chemischen Phänomene, welche Wilhelm Ostwald als Liesegang'sche Ringbildung bezeichnet hatte, zur Erklärung der Achat-Entstehung heranzog, ging es wie ein be nd Mineralogen. Denn immer ein etwas schlec

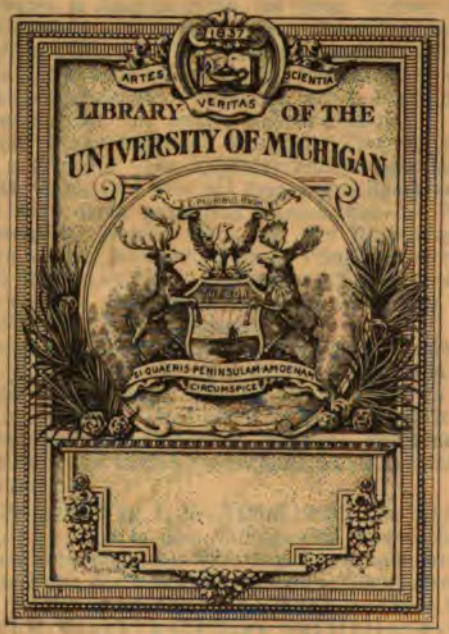
Da pertragen werden könnt . Geinitz über Konkr nd A. L. Simon über

Nu Prinzipien noch viel w nz oberflächlich Anhal itet ist.

Es nicht allein alle jene V der Geologie rechn en wird, sondern daß a oßen Nutzen da- raus arbeit von Hat- sche

Ei anchen Wasser- inge andten Industrien verloc rziehen. Außer- dem f nal einen großen Teil j tellt, welche der Verfa en Einzelartikeln besch

Si Kolloidchemiker R. E. eihe geologischer Vorgä beschrieben und in gei lumsexperimenten vergli wird man er- freu se und ist zu- glei ngen, die sich gerad Verwendung aus diesen „Geologischen Diffusionen" ergeben. Kurt Endell.



Im Herbst erscheint:

DIE ACHATE

von **RAPHAEL ED. LIESEGANG**

mit sehr vielen und schönen Abbildungen
Umfang ca. 8 Bogen. Preis etwa Mk. 4.—

Ein Buch nicht nur für Mineralogen, Geologen und Naturwissenschaftler, sondern infolge seiner leichtverständlichen Schreibweise für die große Zahl der Sammler.

SCIENCE LIBRARY
QE
365
.D62

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Die Härte der festen Körper

und ihre physikalisch-chemische Bedeutung

von **Prof. Dr. VIKTOR PÖSCHL**

Oktavformat, mit 4 Figuren im Text u. 1 Tafel. **Preis M. 2.50**

Sprechsaal (Coburg) **1909, Nr. 36:** Jedenfalls eröffnet die neue Betrachtungsweise der „Härte", wie sie Pöschl anwendet, lohnende Perspektiven für die Mineralogie und physikalische Chemie, und daher wird das Werkchen für die Mineralogen und Physikochemiker ein anregendes Studium bilden.

Pforzheimer Bijouterie-Zeitung 15. November 1909: Das kleine Werk gibt sehr viel eingehende Aufklärungen über die Härte der Mineralien und man kann vieles daraus lernen. Für Steinhändler, Juweliere, sowie Liebhaber der Edelsteinkunde, welche sich speziell damit beschäftigen und sich besonders für die Härtebestimmungen interessieren, sei das kleine Buch angelegentlich empfohlen, da der Preis von M. 2.50 gegenüber dem Gebotenen gering zu nennen ist.

Edelmetallindustrie XXI. Jahrg.: Dieses Buch beschäftigt sich mit der so wichtigen Härtebestimmung, kritisiert die bisherigen, teils unzulänglichen Methoden und gibt eine neue Härtebestimmungs-Methode an, welche sicher für alle einschlägigen Kreise (Mineralogen, Juweliere, Steinschleifereien usw.) nicht nur von Interesse, sondern auch von großer Wichtigkeit ist.

Die Kristallgruppen

nebst ihren Beziehungen zu den Raumgittern

von **Dr. E. SOMMERFELDT**

Professor der Mineralogie an der Universität Tübingen

Mit 14 Stereoskopbildern und 50 Figuren. **Preis M. 3.—**

Zeitschrift für physikalische Chemie, Band 76, Heft 6: So darf dies Schriftchen allen Naturforschern empfohlen werden, da es über gewisse, sehr allgemeine Eigenschaften des Raumes eine Auskunft gibt, die keineswegs geläufig und verbreitet ist, während jene doch von großer Bedeutung für unser Zuhausesein in unserem Raume sind. Wilh. Ostwald.

Chemiker-Zeitung 1911, Nr. 29: Das Buch soll nicht nur dem Mineralogen, sondern auch dem Chemiker, Botaniker und Geologen dienen. Es ist klar und übersichtlich geschrieben. A. Sachs.

Naturwissenschaftliche Rundschau 26. Jahrg., Nr. 33: Das vorliegende Buch gibt eine eingehende Darstellung der Kristallgruppen auf Grund des einfacheren Begriffes des Raumgitters, während viele andere Lehrbücher der Kristallographie schwere mathematische Hilfsmittel zugrunde legen . . . H. v. Wichdorff.

Kosmos, Band 8, Heft 6: Sommerfeldt's Arbeit gibt eine Anleitung, nach der sich jeder Leser mit Leichtigkeit die Eigenschaften der Kristallstruktur mit Hilfe einiger Stricknadeln und Wachskügelchen klar machen kann. Sie eignet sich infolgedessen sehr gut dazu, nicht mathematisch vorgebildeten Kreisen das Wesen der modernen Kristallographie zu vermitteln.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Das Radium und die Farben

Einwirkung des Radiums und ultravioletter Strahlen auf organische und anorganische Stoffe sowie auf Mineralien

von **Professor Dr. C. DOELTER**
Vorstand des Mineralogischen Instituts der Universität Wien.

Preis M. 4.—, gut gebunden M. 5.—

Chemiker-Zeitung 1910, Nr. 27: Der Verfasser hat an den genannten Problemen und Resultaten ja selbst einen sehr großen Anteil, und das Buch ist daher mit gründlicher Sachkenntnis zusammengestellt. Otto Hahn.

Die Anlauffarben

ihre künstliche Herstellung und Verwertung zur Unterscheidung u. Orientierung opaker Körper, spez. der gelben Kiese

5 Bogen von **Dr. MAX LEO** Preis M. 2.—

Chemiker-Zeitung 1911, Nr. 48: Das vorliegende Buch stellt einen entschiedenen Fortschritt in der ganzen vorliegenden Frage dar, es bietet nicht nur selbst reiches Beobachtungsmaterial, sondern ist auch besonders durch die zahlreichen Anregungen, die es gibt, empfehlenswert. A. Sachs.

Der Portland-Zement

seine Hydratbildung und Konstitution

von **Dr. S. KEISERMANN**

Großoktav. 35 Seiten. Preis M. 1.—

Loeser's Berichte für Keramik 2. Jahrg., Nr. 13: . . . Die Schrift enthält eine solche Fülle von Literaturangaben zu dem hier behandelten Thema, daß sie als Führer durch die einschlägige Fachliteratur unentbehrlich für jeden ist, der sich mit dem innersten Wesen des Portland-Zements zu beschäftigen Veranlassung hat. Dr. Hasse

Der Erhärtungsprozeß

der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel

Nach einem Vortrage
des Verfassers auf der 32. Generalversammlung der Berliner Portland-Zement-Fabrikanten
von **Prof. Dr. W. MICHAELIS sen.**

Großoktav, 49 Seiten mit 4 Abbildungen. Preis M. 1.50

Tonindustrie-Zeitung 1909, Nr. 110: Die Frage der Konstitution des Portlandzements, die seit dem Bestehen der deutschen Portlandzement-Industrie die Gemüter der Zementtechniker so lebhaft beschäftigt, hat bekanntlich durch die Arbeiten von Michaelis eine gewaltige Förderung erfahren, und wenn auch heute die Lösung dieser brennenden Frage noch nicht vollständig erfolgt ist, so hat doch Michaelis in erster Linie dazu beigetragen, die Forschung auf diesem Gebiete anzuregen, und viele hervorragende Männer haben sich mit dieser Frage eingehend beschäftigt.

Kolloidchemie und Mineralogie

Spezialheft der „Kolloid-Zeitschrift". — Preis M. 2.25

Das Heft enthält folgende Einzelarbeiten: *Doelter* und *Cornu*, Die Anwendung der Kolloidchemie auf Mineralogie und Geologie. Mit 4 Abb. — *Cornu* und *Leitmeier*, Ueber analoge Beziehungen zwischen den Mineralien der Opal-, Chalzedon-, der Stilpnosiderit-, Hämatit- und Psilomelanreihe — *Cornu*, Die heutige Verwitterungslehre im Lichte der Kolloidchemie — *Cornu* und *Lazarevic*, Adsorptionsverbindungen im Mineralreiche — *Cornu*, Die Systematik der Kolloide des Mineralreichs — *Lazarevic*, Spannungs-Doppelbrechung an Hydrogelen des Mineralreichs — *Himmelbauer*, Ueber ein Verfahren zur Darstellung von kolloidem Schwefel — Referate: Arbeiten mineralogisch-chemischen Inhaltes usw.

MINERALSYNTHETISCHES PRAKTIKUM

EINE PRAKTISCHE ANLEITUNG FÜR DAS LABORATORIUM

VON

PRIV.-DOZ. Dr. E. DITTLER

MIT EINEM BEITRAG:

„OPTISCHE UNTERSUCHUNGSMETHODEN"

VON

Dr. H. MICHEL

MIT 56 TEXTFIGUREN

DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1915

Alle Rechte, besonders das der
Übersetzung, vorbehalten
Copyright 1915 by Theodor Steinkopff
(Dresden und Leipzig)

Buchhandlung
Albert Hille
Dresden-N

VORWORT

Das vorliegende Buch hat den Zweck, dem Anfänger die Ausführung minerogenetischer Untersuchungen zu erleichtern, indem es ihn mit den wichtigsten Methoden und Apparaten vertraut macht, deren Kenntnis die üblichen mineralogischen Praktika bisher nicht vermitteln. Während in anderen naturwissenschaftlichen Disziplinen die Praktika tatsächlich die Erlernung der für das spätere wissenschaftliche Arbeiten notwendigen Methoden verfolgen, sieht sich der Mineraloge, wenn er sich speziell dem physikalisch-chemischen Zweige seiner Wissenschaft zuwenden will, meist vor so großen Schwierigkeiten, daß erfahrungsgemäß viel Zeit vergeht, bis er sich in das neue Gebiet eingearbeitet hat.

Die Mineralogie ist heute in vielfacher Beziehung ein Teil der physikalischen Chemie geworden. Die physikalischen Methoden der Chemie werden immer häufiger auf mineralogische Fragen angewandt und die chemischen Eigenschaften der Mineralstoffe werden in Beziehung zu setzen gesucht zu ihren physikalischen Eigentümlichkeiten. Hierbei wird immer mehr der quantitativen vor der präparativen Richtung der Vorzug gegeben. Für den Mineralchemiker ist daher die Kenntnis der Grundlagen der anorganischen und physikalischen Chemie Voraussetzung. Voraussetzung ist weiter die gründliche Kenntnis

280665

der Mineraloptik, ohne deren Zuhilfenahme (insbesondere der von F. Becke ausgearbeiteten konoskopischen Methoden) ein sicheres Arbeiten ausgeschlossen erscheint.

Es wurde weniger Gewicht gelegt auf eine eingehende theoretische Beschreibung der Meßinstrumente und Meßmethoden — in dieser Hinsicht existiert eine zusammenfassende Anleitung von F. M. Jäger —, als vielmehr auf die praktische Handhabung der Methoden, wie sie zum Teil im Institut C. Doelter in Verwendung stehen. Seit Jahren hat Verfasser sich bemüht, aus der umfangreichen Literatur über diesen Gegenstand alle jene experimentellen Angaben zu sammeln und zu überprüfen, die für das Arbeiten auf vorliegendem Gebiete Bedeutung besitzen. Es wurde versucht, unter sorgfältiger Vermeidung aller Einseitigkeit eine Auswahl von experimentellen Anordnungen zu geben, die sich in der Praxis der Silikatchemie bisher am besten bewährt haben. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde auch die ausländische Literatur möglichst weitgehend berücksichtigt.

In dem den optischen Untersuchungsmethoden gewidmeten Abschnitt wurde der Versuch gemacht, auf möglichst leichtverständlichem Wege mit Ausschaltung weitgehender Theorien die optischen Erscheinungen zu beschreiben, die sich bei der Untersuchung von Mineralien im Polarisationsmikroskop, sowie mit Hilfe einiger Nebeneinrichtungen beobachten lassen; es wird gezeigt, wie diese Erscheinungen quantitativ zu verfolgen sind, um sichere Daten über die Qualität des vorliegenden Produktes zu erhalten. In weitgehendem Umfange wurden hierzu die Publikationen des Herrn Prof. F. Becke benutzt, dem für seine liebenswürdige Förderung und namentlich für die Ueberlassung von Abbildungsmaterial auch hier ergebenst gedankt sei. Eine eingehendere Beschäftigung mit

den optischen Untersuchungsmethoden wird zum Studium der großen Handbücher und Lehrbücher führen, in denen die einschlägigen Theorien ausführlich behandelt sind; einfache Vorkenntnisse in Kristallographie und Kristalloptik sind zur Handhabung der kurzen Einführung nötig, im übrigen aber sind keinerlei Voraussetzungen gemacht. Auch in diesem Abschnitt ist die praktische Verwendbarkeit der Methoden für die Auswahl und Besprechung derselben maßgebend gewesen.

Herrn Hofrat Professor C. Doelter sind wir für viele wertvolle Ratschläge sehr zum Danke verpflichtet. Ferner danken wir den Herren A. L. Day, E. T. Allen und J. L. Crenshaw, sowie Herrn Professor M. Stark in Czernowitz für die gütige Ueberlassung von Textabbildungen, sowie Herrn Dr. K. Herold für seine Unterstützung bei der Abfassung des Kapitels über Leitfähigkeitsmessungen.

Wien im Juni 1914.

E. Dittler.
H. Michel.

INHALTS-ÜBERSICHT

I. Abschnitt:

Apparate und Untersuchungsmethoden für wässerige Lösungen.

1. Kapitel: Die hydrothermale Mineralsynthese 1
2. Kapitel: Ueber Entwässerung, Löslichkeit und Extraktion 9

II. Abschnitt:

Apparate und Untersuchungsmethoden für Mineralien im Schmelzflusse.

1. Kapitel: Die Materialien 15
2. Kapitel: Die Heizvorrichtungen 22
3. Kapitel: Die Herstellung der Kristallisationsprodukte 43
4. Kapitel: Die Messung hoher Temperaturen 51
5. Kapitel: Die Ermittlung der Schmelz- und Umwandlungspunkte, Viskositätsmessungen 63
6. Kapitel: Das Doelter'sche Heizmikroskop 74
7. Kapitel: Leitfähigkeitsmessungen 84

III. Abschnitt:

Optische Untersuchungsmethoden.

1. Kapitel: Beobachtungen im parallelen polarisierten Licht . . . 91
2. Kapitel: Beobachtungen im konvergenten polarisierten Licht; Messungen im konvergenten Licht 110

Anhang:

Bestrahlungsversuche 141

LITERATUR

Doelter, C., Handbuch der Mineralchemie, Band I u. II (Dresden 1912 u. 1914); weitere Bände im Erscheinen begriffen.

— Physikalisch-chemische Mineralogie (Leipzig 1905).

Stähler, A., Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Band I (Leipzig 1913).

Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen (Leipzig 1910).

Jäger, F. M., Eine Anleitung zur Ausführung physiko-chemischer Messungen bei höheren Temperaturen (Groningen 1913).

Burgess, G. K., und H. Le Chatelier, Messung hoher Temperaturen (Berlin 1913).

Ruer, R., Metallographie in elementarer Darstellung (Leipzig 1907).

Nernst, W., Theoretische Chemie (Stuttgart 1914).

Findlay, A., Einführung in die Phasenlehre (Leipzig 1907).

Küster, F. W., Allgemeine und theoretische Chemie (Heidelberg 1906).

Rosenbusch, H., und Wülfing, E. A., Mikroskopische Physiographie, Band I Hälfte 1 (Stuttgart 1905).

I. Abschnitt.

Apparate und Untersuchungs-Methoden für wässerige Lösungen.

1. Kapitel.

Die hydrothermale Mineralsynthese.

Unter hydrothermaler Mineralsynthese versteht man solche Methoden künstlicher Mineralbildung, die Temperaturen über 100° und Wasser benötigen.

Die hydrothermale Synthese verfolgt zweierlei Zwecke: Man studiert entweder die Umwandlung, die ein Mineral durch Wasser oder eine wässerige Lösung erfährt, oder man sucht durch Zusammenbringen der entsprechenden Komponenten das Mineral synthetisch herzustellen.

Besonders amorphe Körper eignen sich zu synthetischen Versuchen, weil sie gegenüber den kristallisierten instabil sind. Man muß aber bedenken, daß die Löslichkeit der meisten Silikate auch bei 300—500° noch so gering ist, daß in den kleinen Bombenrohren nur mikroskopisch kleine Kristalle und immer in geringer Menge herausfallen.

Viele Synthesen und Umwandlungen lassen sich schon am Wasserbad ausführen. Bei einer Einwirkungsdauer von zwei bis drei Tagen bis mehreren Monaten und unter Anwendung und steter Erneuerung[1]) von Salzlösungen, deren Konzentration wegen der Kürze der im Laboratorium zur Verfügung stehenden Zeit nicht zu gering bemessen sein soll, lassen sich oftmals sehr gute Resultate erzielen. Man wird natürlich nicht mehr als 2—3 g Ausgangssubstanz verwenden und die Mineralien möglichst fein pulvern, um

[1]) Hierzu eignen sich besonders die selbsttätigen Heber von A. Eiloart oder Stoltzenberg.

eine vollständigere Umwandlung zu erlangen. Es kann nicht genug empfohlen werden, vorerst mit möglichst kleinen Mengen zu arbeiten und erst dann, wenn die mikroskopische und die mikrochemische Untersuchung[1]) ein günstiges Resultat ergeben hat, den Versuch eventuell unter Anwendung größerer Mengen zu wiederholen.

Wichtig ist hierbei die Angabe der Konzentration der Lösungen. Man bediene sich zweckmäßig der in der physikalischen Chemie üblichen Normallösungen, die zum Unterschied von den molaren Lösungen (1 Grammolekül im Liter) 1 Grammäquivalent bezogen auf Wasserstoff = 1 im Liter enthalten (z. B. H_2SO_4 nicht 98, sondern nur 49 g im Liter).

Die meisten der synthetisch erhaltenen Kristalle sind so klein, daß sie eine goniometrische Messung nicht zulassen. Wenn man für langsame Bildung sorgt, so nimmt ihre Größe zu. Dies kann nach E. T. Allen und Mitarbeiter[2]) durch eine einfache Vorrichtung geschehen. In ein Glasrohr (Fig. 1) von etwa 18 mm innerem Durchmesser und 65 cm Länge wird durch einen Trichter das eine Reagens hineingebracht, das zweite Reagens findet sich in einem anderen kleinen Rohr, das in das größere hineingleitet. Das kleine Rohr hat einen äußeren Durchmesser von 15 mm und eine Länge von 45 cm. Es wird durch ein Stück Glasrohr, das etwas länger ist als die Tiefe der im ersten Rohre befindlichen Flüssigkeit, über dieser gehalten. Wenn das äußere Rohr zugeschmolzen ist, erhitzt man die ganze Vorrichtung wie gewöhnlich in einer Bombe. Füllt man z. B. das äußere Rohr mit $Na_2S_2O_3$, das Innenrohr mit einer Lösung von $FeSO_4$, und erhitzt man auf 200°, so entwickelt sich aus der Thiosulfatlösung langsam H_2S und man erhält Kristalle von Pyrit und Markasit in meßbarer Größe.

Fig. 1

Um aus wässerigen Lösungen ohne Anwendung von Druck größere Kristalle zu züchten, hat sich folgende Einrichtung als zweckmäßig erwiesen:

In ein geräumiges Becherglas von 15 cm Durchmesser bringt man zwei kleinere Bechergläser mit den betreffenden Lösungen und stellt sie auf Korkunterlagen nebeneinander,

[1]) F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie (Wiesbaden 1911).

[2]) E. T. Allen und Mitarbeiter, Zeitschr. f. anorg. Chem. **76**, 206 (1912).

wie beistehende Zeichnung angibt (Fig. 2); über beide Bechergläser werden Glasgefäße gestülpt, die dem oberen Rand der darunter befindlichen Gefäße nicht direkt aufliegen, sondern einen etwa 2 cm hohen Zwischenraum freilassen, um die Zirkulation der Lösungen nicht zu behindern. Man bringt den ganzen Apparat in einen Thermostaten und trägt dafür Sorge, daß Erschütterungen vermieden werden.

Die Diffusion der Lösungen erfolgt in diesem Apparate so langsam, daß bei entsprechend großem Verdünnungsgrade sich meßbare Kristalle bilden.

Die Verdunstung des Wassers oberhalb 50° kann man durch eine darüber gegossene Schicht Paraffinöl außerordentlich einschränken.

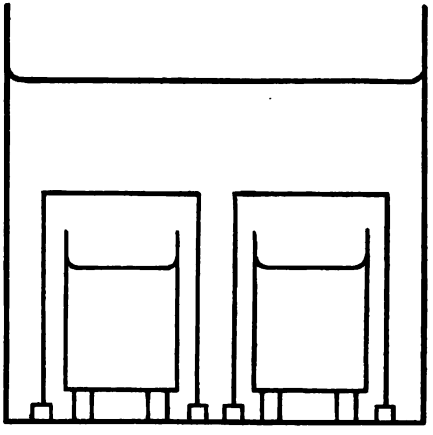


Fig. 2

Wenn das Wasser über seine Siedetemperatur erhitzt werden soll, muß das Experiment in geschlossenen Gefäßen vorgenommen werden. C. Doelter hat darauf hingewiesen, daß dem Druck bei der Synthese nicht jene Bedeutung zukommt, die man ihm in früheren Zeiten zugedacht hat, sondern daß vornehmlich die Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Man kann die Apparate, deren sich die hydrothermale Mineralsynthese bedient, in zwei Gruppen teilen:

1. in Apparate, die bei verhältnismäßig niederen Temperaturen (400—500°) beträchtlichen Drucken (bis 400 Atmosphären) gewachsen sind;

2. in Bomben, die auch bei hohen Temperaturen und beträchtlichem Druck noch vollständig dicht bleiben.

Bisher existieren noch keine Apparate, um den Dampfdruck bei hohen Temperaturen zu messen; er kann aber annäherungsweise aus der Menge des Wassers, dem Volumen des Gefäßes und der Temperatur berechnet werden. Die Temperatur kann mit Hilfe von druckdicht eingeführten Thermoelementen bestimmt werden.

Um bei erhöhter Temperatur einen großen Druck zu erzielen, kann man flüssige oder feste Kohlensäure in den Apparat geben.

Synthesen auf nassem Wege bei niederen Temperaturen werden in zugeschmolzenen Röhren, die in Stahlbomben eingeschlossen sind, ausgeführt. Als Glassorte eignete sich bisher nur das Jenaer Verbrennungsrohr und das sogenannte „Duraxglas"; beide Glassorten halten der Einwirkung wässeriger Lösungen bis zu Temperaturen von 350° stand, von alkalischen Lösungen, Natriumfluorid und Flußsäure werden sie ziemlich rasch angegriffen.

Um die Angreifbarkeit verschiedener Glassorten zu illustrieren, seien einige Daten angegeben:

	2n NaOH mmg	2n Na_2CO_3 mmg
Apparateglas	46	45
Jenaer Glas	67	23
Quarzglas	40	14

Die Zahlen bedeuten die Verluste in Milligrammen nach je dreistündiger Behandlung.

Auf Glas wirkt destilliertes Wasser bei Temperaturen von 400° sehr stark ein, Kohlensäure vermindert die Wirkung, und bei viel Kohlensäure wird die Wirkung des Wassers auf das Glas fast ganz aufgehoben.

Jenaer Glas ist bis etwa 900° formbeständig, Quarzglas bis etwa 1300°, gutes Hartporzellan, wenn es unglasiert ist, bis etwa 1450°; oberhalb dieser Temperatur bis etwa 1900° kann geschmolzene Tonerde (Alundum, zu beziehen durch die Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M.) verwendet werden. Da alle diese Materialien bei hoher Temperatur von wässerigen Lösungen rasch angegriffen werden, so sind sie für höhere Temperaturen durch Rohre aus Schmiedeeisen oder Kupfer, die mit Platin, Silber oder Nickel ausgekleidet sind, zu ersetzen. Besonders ein Futter aus Platin-Iridium[1]) hält der chemischen Einwirkung der Salze und der Kohlensäure wirksam stand. Für neutrale und alkalische Lösungen genügt ein Eisenrohr; kohlensaure Lösungen dürfen darin nicht erhitzt werden.

Am einfachsten ist es, die betreffende Substanz oder das Mineral mit der Lösung in ein Hartglasrohr einzuschmelzen und im Eisengasrohr eines Schießofen zu erhitzen.

[1]) Es wird von der Firma W. C. Heraeus leihweise überlassen.

Die neueren von Ullmann[1]) konstruierten Schießöfen können auch für mineralogische Zwecke vielfach verwendet werden. Als Schutzmantel für die Schießröhren dienen auf 600 Atmosphären geprüfte Mannesmannstahlrohre mit Verschraubung und Bleidichtung, die mit einer die Glasröhre nicht angreifenden Flüssigkeit von dem dem jeweiligen Versuch angepaßten Dampfdrucke (Aether, Alkohol, Benzin) beschickt sind. Der Dampfdruck der äußeren Flüssigkeit kompensiert den Druck im Inneren der Schießröhren teilweise oder ganz, und es gelingt bis auf 280° C zu erhitzen, ohne daß die Röhren platzen. A. Stock konstruierte Schießöfen aus Aluminium, die bis 550° verwendbar sind[2]).

Wir benützen neben dem vor Explosionsgefahr schützenden Schießofen einen Kupferblock von 15 cm Höhe und 12 cm Durchmesser, in dem sich neben einer Oeffnung für das Thermometer sechs bis acht Tuben zur Aufnahme der Hartglasröhren befinden. Die Röhren sind 15 cm lang und besitzen einen inneren Durchmesser von 2 cm. Der Vorteil der Methode besteht darin, daß in einem bis zu 150° auf beliebige Temperaturen einstellbaren Thermostaten mehrere Versuche unter gleichen äußeren Verhältnissen — der Druck hängt von der Wassermenge des Rohres ab, übersteigt aber nicht 5 Atmosphären — angestellt werden können; der Kupfermantel wirkt zugleich als Schutz gegen Explosionen. Man kann die Röhren auch in eine schwer siedende Flüssigkeit, z. B. Anilinöl, eintauchen; auch hochschmelzendes Paraffin (bis 300°) oder Vakuumöl (bis 400°) findet als Thermostatenflüssigkeit Verwendung. Für noch höhere Temperaturen verwendet man Kalium- oder Natriumnitrat oder auch Blei, das jedoch durch einen langsamen Strom von Leuchtgas vor Oxydation zu schützen ist.

Um die Explosion der Glasrohre zu vermeiden, schließen E. T. Allen[3]) und seine Mitarbeiter die Glasrohre in schwere Stahlgefäße von etwa 80 cm Länge, 35 mm inneren und 43 mm äußeren Durchmesser, so daß die Wandstärke fast 10 mm beträgt. Diese Bomben werden an einem Ende durch einen eingeschweißten Eisenbolzen (P) verschlossen. (Fig. 3). Das andere Ende ist mit einem Gewinde versehen und wird durch eine Kappe geschlossen. Um dichten Schluß zu erzielen, sind am offenen Ende der Bombe drei

[1]) Chem. Zentralblatt **1**, 537 (1894).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 153 (1912).

[3]) E. T. Allen, J. L. Crenshaw u. Mitarbeiter, Zeitschr. f. anorg. Chem. **76**, 204 (1912).

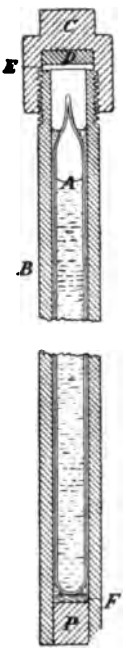


Fig. 3

konzentrische Nuten von 1 mm Tiefe eingeschnitten. Darauf liegt eine Kupferscheibe von 3 mm Dicke (E), die wieder von einer Stahlscheibe (D) von 10 mm Dicke bedeckt ist. Die Kappe wird mit Hilfe eines langen Stahlschlüssels aufgeschraubt. Die Stahlscheibe wird angewendet, um eine Scherung der Kupferscheibe beim Aufschrauben der Kappe zu vermeiden. Die Verbindung wird mit Oel und Graphit gedichtet. Man bringt die Glasröhre in die Bombe und füllt diese mit Wasser, bevor man sie schließt, so daß der Druck im Inneren des Glasrohres kompensiert wird. Diese Bomben halten zufriedenstellend bis 400° C.

Für höhere Drucke als 10—15 Atmosphären verwenden wir einen Autoklaven in Rohrform aus Siemens-Martinstahl 80×200 mm (1 Liter Inhalt), der auf 100 Atmosphären geprüft ist und 80 Atmosphären Arbeitsdruck aushält; der Apparat ist mit einem Manometerregulator versehen, der neben der Ablesung des Druckes auch die Ablesung der Temperatur bis 300° gestattet. Der Manometerregulator ermöglicht, daß eine höhere Dampfspannung bzw. Temperatur als die beabsichtigte nicht eintreten kann. Nachdem der rote Zeiger auf gewünschten Druck und Temperatur gestellt ist, wird die Heizflamme automatisch reguliert und der Druck auf der bestimmten Höhe beliebig lange gehalten.

Besonders zweckmäßig sind auch Autoklaven mit Rührwerk. Für mineralogische Zwecke eignen sich Digestoren mit Ansatzstücken für Flüssigkeitsablassung, weil dadurch eine Prüfung der Lösung während des Versuches ermöglicht wird. Auch der Dampf kann durch ein Schlauchstück abgelassen und geprüft werden. Je nach den Versuchszwecken verwendet man Einsätze aus Hartglas, Porzellan, Eisen, Nickel, Blei, Silber oder Platin.

Bei Temperaturen, die nahe an Rotglut (400—500°) heranreichen, sind die Tensionen wässeriger Lösungen so bedeutend, daß auch die besten Glassorten dem Drucke nicht mehr standhalten.

Man bedient sich daher stählerner Gefäße, die in zweifacher Form benützt werden.

Stahlrohre von 1,5 cm lichter Weite und etwa 200 ccm Fassungsraum können dann mit Vorteil benützt werden, wenn es sich darum handelt, Kristallisationen bis zur Analysenreinheit zu sondern. Die

Arbeit mit so großen Quantitäten ist aber deswegen unökonomisch, weil die Oefen zur Heizung so großer Bomben zu umfangreich und zu teuer im Betriebe sind.

Begnügt man sich mit der mikroskopischen Untersuchung der synthetisch hergestellten Kristalle, so genügen kleine Stahlzylinder, wie sie beispielsweise E. Baur[1]) bei seinen Versuchen verwendete; der Fassungsraum dieser Stahlzylinder soll aber auch mindestens 200 ccm betragen.

Es ist nicht unbedingt notwendig, daß die Stahlrohre in ihrem Inneren platiniert werden, wodurch die Experimente sehr kostspielig werden; das Wasser greift die Innenwand der Rohre mit der Zeit zwar an, aber nach E. Baur bildet sich an der Innenwand ein sehr langsam wachsender, fest haftender Belag von Eisenoxyduloxyd, der die weiteren Auflösungen der Wandung verhindert. Wir verwenden in unserem Laboratorium ein von C. Doelter konstruiertes, verbessertes Friedel'sches Rohr. Die Doelter'sche Röhre (Fig. 4) besteht aus einem einzigen Stück Schmiedeeisen, in welches eine zylindrische Röhre von 48 mm Durchmesser gebohrt ist. Die Friedel'sche Röhre hat den Nachteil, daß sie einen sehr kleinen inneren Durchmesser hat. Die Doelter'sche Röhre ist stärker dimensioniert und kann durch Platin- und Kupferplatten verschlossen werden. Die Röhre ist im Inneren mit Silber oder mit Platin ausgekleidet.

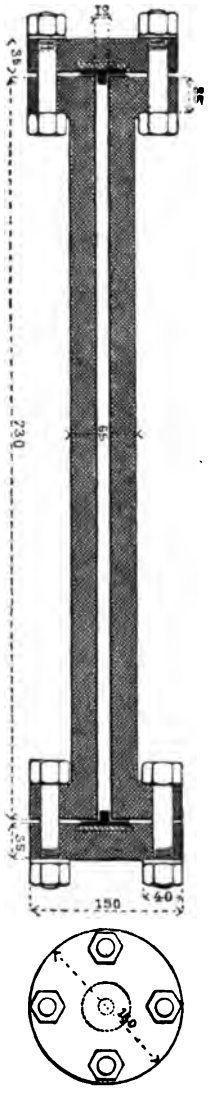


Fig. 4

Das Rohr darf nicht vollständig gefüllt werden, weil die Explosion dann unvermeidlich ist. Ein Siemens-Martinstahlrohr mit einer Wandstärke von 1 cm läßt bereits eine Füllung von $^3/_4$ des Volumens der Bombe mit Wasser zu, ohne die Sicherheit des Experimentators zu gefährden.

Ist etwa $^1/_3$ des Innenraumes mit Wasser gefüllt, so erreicht man beim Erhitzen gerade den kritischen Punkt des Wassers

[1]) E. Baur, Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**, 120 (1911).

(212 Atmosphären bei 365° C). Sind gleichzeitig lösliche Stoffe vorhanden, so wird der Druck noch geringer.

Das Gelingen der Versuche hängt in erster Linie von der genügenden Dichtung des aufschraubbaren Deckels ab.

Die Dichtung wird durch eine Platte aus weichem Kupfer bewirkt, die auf den oberen Rand zwischen Rohr und Deckel aufgelegt wird. Die Platte ist mit einer Rille versehen, in die sich der Kupferring eindrückt. Man trägt dafür Sorge, daß die Fläche der Kupferplatte sowohl wie die des Zylinders stets glatt und rein poliert ist, was durch Abschmirgeln leicht bewerkstelligt werden kann.

Fig. 5

Beim Aufschrauben der oberen Eisendeckplatte hat man die Vorsicht zu gebrauchen, daß man die Schrauben nur ganz allmählich und kreuzweise anzieht, dann geben die Röhren auch bei 400° noch einen sicheren Verschluß.

Zweckmäßig ist es ferner, das Rohr zum Zwecke gleichmäßiger Erwärmung in einem eisernen Schutzmantel (Fig. 5) unterzubringen.

Bombenrohre aus Krupp'schem Nickelstahl (3 cm Wandstärke, 2 cm Lumen, 40 cm Länge) mit Platin-Iridiumfutter (Stärke 1 mm) und Schraubenverschluß verwenden W. J. Müller und J. Königs-

berger[1]). Die Dichtung wird durch ein Feingoldplättchen bewirkt und hält zufriedenstellend bis 420°. Durch ein Filtrierrohr aus Platin im Inneren der Bombe läßt sich das Produkt der direkten chemischen Einwirkung der Lösung auf die Reaktionskomponenten (Bodenkörper) von denjenigen trennen, die beim Abkühlen der bei hoher Temperatur erhaltenen Lösung entstehen; durch Umdrehen der Bombe bei hoher Temperatur fließt die erhitzte Lösung durch das Filtrierrohr und kann nun langsam abgekühlt werden, während der Bodenkörper auf dem Filter bleibt.

Das Rohr wird mittels eines elektrischen Ofen geheizt, der in der Achse drehbar ausbalanciert aufgehängt wird. Durch einen Exzenter kann der Ofen geschüttelt und bei beliebiger Temperatur umgedreht werden, so daß Filtration eintritt.

W. J. Müller und J. Königsberger haben auch gezeigt, daß es experimentell möglich ist, gewisse Stoffe erst bei einer bestimmten Temperatur auf die im Bombenrohr eingeschlossene Lösung einwirken zu lassen.

Das Rohr wird mit der gewöhnlichen Mischung beschickt; in das Filtrierrohr kommt aber ein aufrechtstehendes, einseitig geschlossenes Röhrchen aus Feinsilber zu stehen, das z. B. eine kleine Menge Soda enthält. Der Ofen wird nun wieder in aufrechter Stellung erhitzt und bei einer bestimmten Maximaltemperatur (360°, 400°, 420°, bei 500° hält die Dichtung nicht mehr) umgedreht. Hierbei muß sich die Sodalösung mit der filtrierten Flüssigkeit vermischen, wodurch die gewünschte Reaktion eintritt.

2. Kapitel.

Ueber Entwässerung, Löslichkeit und Extraktion.

Oft handelt es sich darum, festzustellen, ob ein Stoff hydratisierbar ist, oder zu erfahren, in welcher Weise das Wasser im Mineral gebunden ist.

Das Wasser kann in den Mineralien entweder chemisch gebunden sein (kristallwasserhaltige Verbindungen), oder es kann in der Mineralsubstanz gelöst sein wie in den Zeolithen.

Es sind gegenwärtig besonders zwei Methoden im Gebrauche, die Rolle des Wassers in den Mineralien festzustellen. Nach der

[1]) W. J. Müller u. J. Königsberger, Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 1273 (1912).

van Bemmelen'schen Methode werden die gepulverten Mineralien in kleinen Gefäßen bei konstanter Temperatur (19—20°) in Exsikkatoren über Schwefelsäure verschiedener Konzentration von bekanntem Wasserdampfdruck so lange stehen gelassen, bis ihr Gewicht konstant ist. Das Verfahren hat den Nachteil, daß nur ein Bruchteil des Gesamtwassers je nach der Konstitution des Minerales entfernt wird, daß man aber über den größeren Teil des Wassers noch im Zweifel ist.

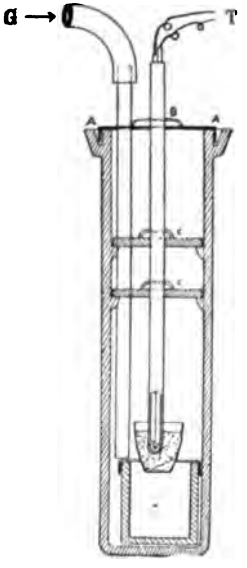


Fig. 6

Besser zu verwenden ist die direkte Methode von Friedel, bei der die Mineralien bei allmählich steigender Temperatur in einem Luftstrom, der bei ungefähr konstanter Temperatur mit Wasser gesättigt ist, erhitzt werden. Man kann anstatt in feuchter Luft natürlich auch in einem Strome trockener Luft erhitzen. Die Luft wird in konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und mittels eines Porzellanrohres in einen Zylinder aus Berliner Porzellan geleitet, der an einem Ende geschlossen und innen zum Schutze gegen die Durchlässigkeit von Gasen glasiert ist[1]) (Fig. 6). Das obere Ende des Zylinders ist zu einer Rinne ausgestaltet, in die ein Eisendeckel paßt. Zwei innere Porzellandeckel von je 1 cm Dicke, die auf Vorsprüngen des Zylinders aufliegen, schützen den Eisendeckel vor zu großer Hitze und tragen zur Temperaturkonstanz bei. Von den zwei Porzellanrohren reicht das eine in die Beschickung und enthält das Thermoelement, das andere ist an beiden Seiten offen, reicht nahe bis an den Boden des Zylinders und führt den trockenen Luftstrom zu. Das luftzuführende Porzellanrohr muß mit dem Eisendeckel verbunden sein, das andere darf nur so weit schließen, daß die Luft entweichen kann. Man kann auch andere Gase als Luft benützen, nur muß dann Quecksilber in die Rinne des Zylinders gegossen werden, um den Eintritt der Luft zu verhindern. Der Tiegel mit dem Mineral ruht auf einem Ton- oder Platindreieck auf einem Tonzylinder. Der ganze Apparat wird in den elektrischen

[1]) E. T. Allen u. J. K. Clement, Zeitschr. f. anorg. Chem. **68**, 317 (1910).

Ofen gebracht, so daß höchstens 2 cm des Zylinders aus dem Ofen herausragen.

Das Mineral soll, weil feine Pulver Feuchtigkeit aus der Luft absorbieren, höchstens so fein gepulvert werden, daß es durch ein Sieb von 40—48 Maschen pro cm hindurchgeht. Der Tiegel mit dem Mineralpulver (2—5 g) wird möglichst rasch auf die gewünschte Temperatur gebracht und mehrere Stunden bei konstanter Temperatur erhitzt. Dann bringt man den Tiegel in einen Schwefelsäure-exsikkator, kühlt während 20 Minuten ab und wägt. Das Erhitzen bei jeder Temperatur ist so lange fortzusetzen, bis der Verlust in 5—6 Stunden nicht mehr als 0,1—0,3 mg beträgt. Zu beachten ist, daß die entwässerten Mineralpulver während des Abkühlens wieder Feuchtigkeit oder Luft absorbieren (Chabasit kann bis 2,34 Proz. Luft absorbieren); die Substanz wird dann auf der Wage wieder an Gewicht zunehmen, so daß nur im verschlossenen Wägegläschen gewogen werden darf.

Zur Bestimmung der Entwässerung können auch Erhitzungskurven dienen. Da die Entwässerung ein endothermer Vorgang ist, so läßt sich ihr Fortschreiten mit Hilfe der Wärmeabsorption feststellen. Besonders bei solchen Stoffen kann diese Methode mit Vorteil herangezogen werden, bei denen die Hauptmenge des Wassers bei einer bestimmten Temperatur schnell und auf einmal abgegeben wird. Die plötzliche Abgabe des Wassers wird durch einen Haltepunkt in der Kurve kenntlich gemacht[1]).

Löslichkeit: Bei der Bestimmung der Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten muß in erster Linie die Phasenregel (Anzahl der Bestandteile, der Phasen, die Temperatur und der Druck) berücksichtigt werden[2]). Neben der Korngröße ist auch darauf zu achten, daß die Löslichkeit bei polymorphen Substanzen verschieden ist.

Das Lösungsmittel muß gesättigt sein an derjenigen Substanz, deren Löslichkeit bestimmt werden soll. Um rasch Sättigung zu erreichen, wird man das Mineral mit einer entsprechend großen Wassermenge bei Temperaturen von 40—50° C in der Schüttelmaschine behandeln. Man mache es sich grundsätzlich zur Pflicht, in die fast gesättigte Lösung nochmals feinst zerriebenes Material zu bringen, um die Sättigung möglichst vollständig zu machen. Da

[1]) Siehe hierzu Fortschritte der Min., Krist. und Petrogr. 2, 92 (1912).

[2]) Siehe hierzu A. Findlay, Einführung in die Phasenlehre (Leipzig 1907).

die Löslichkeit von der Temperatur abhängt, ist das Schütteln in einem Thermostaten vorzunehmen[1]).

Man benützt zu diesem Zwecke Thermostaten, die mittels einer Schüttelvorrichtung in Bewegung gesetzt werden.

Die Apparatur im Institut C. Doelter ist so gebaut, daß der aus Eisenblech (42 cm lang, 30 cm breit, 15 cm hoch) gebaute Thermostat mittels eines kleinen Elektromotors (½ HP) in horizontale Bewegung versetzt wird. Die Temperatur kann vermittels Innenheizung bis auf 150° gesteigert werden; es können zehn bis zwölf Glasröhren zu gleicher Zeit erhitzt werden, aber auch Flaschen oder Gefäße jeder Art auf dem Rahmen befestigt und geschüttelt werden. Ueber Schüttelapparate bei gleichzeitiger Einleitung von Gasen und mit Verwendung von Schießöfen siehe A. Stähler, loc. cit. 737.

Die Mineralien, deren Löslichkeit bestimmt werden soll, müssen feinst zerrieben bei 110° im Trockenschrank getrocknet werden. Die in Lösung gegangene Substanz wird bestimmt, indem eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter Flüssigkeit, deren Menge sich nach der Löslichkeit des Minerales richtet, abpipettiert, in Abdampfschalen bis auf ein kleines Volumen eingedampft und in größeren numerierten Porzellantiegeln zur Trockne verdunstet wird; nach dem Trocknen auf etwa 200° kann der Tiegel gewogen werden.

Um das Mitsaugen der Bodenkörper zu vermeiden, wird unten an der Pipette vermittels Gummischlauches ein kurzes Stück Glasrohr von etwa 5 mm Durchmesser, in dem sich gut ausgelaugte Verbandwatte befindet, angebracht. Um die Watte festzuhalten, wird darunter und darüber ein Stück Filtrierpapier, indem dieses über einen Glasstab gelegt wird, hineingeschoben, so daß es fest gegen die Seiten der Röhre angepreßt wird.

Bei den schwer löslichen Mineralien wird man mittels der Methode der elektrischen Leitfähigkeit bessere Resultate erzielen können.

Die Ergebnisse von Löslichkeitsbestimmungen werden meist in Mengen Mol auf 100 Teile Wasser graphisch dargestellt, wobei die Temperatur gewöhnlich auf der Abszissenachse, die Löslichkeit auf der Ordinatenachse aufgetragen wird. Ueber die Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten siehe auch das Werk von R. Luther und K. Drucker, loc. cit.

[1]) Ueber Thermostaten vgl. R. Luther und K. Drucker, loc. cit. 100, und A. Stähler, loc. cit. 500.

Zum Studium der Verwitterungserscheinungen an Mineralien und Gesteinen seien die Extraktionsapparate empfohlen.

Für mineralchemische Zwecke eignen sich nur solche Extraktionsapparate, bei denen Wasser als Extraktionsflüssigkeit, also eine im Vergleich zu den in der organischen Laboratoriumstechnik verwendeten Flüssigkeiten hochsiedende Flüssigkeit benützt werden kann.

Die Apparate müssen aus Jenaer Glas gebaut sein, da das gewöhnliche Glas der tagelangen Einwirkung des auf 100° erhitzten Wassers nicht standhält und brüchig wird.

Fig. 7

Der Extraktionsapparat von Pribram (Fig. 7) für feste Körper besteht aus dem Extraktionsgefäße, das ca. 300 ccm faßt, dem auf der Seite befindlichen Wasserdampfrohr und dem im Innern des Gefäßes befindlichen Filtrierrohr. Die zu extrahierende Substanz wird in das Extraktionsgefäß gebracht und ruht hier am besten auf einer ausgekochten Asbestunterlage oder fettfreier trockener Baumwolle. Die obere Oeffnung des Extraktionsapparates ist mit einem Rückflußkühler verbunden.

Der untere Teil des Ablaufrohres führt in ein Kölbchen, in dem sich die Extraktionsflüssigkeit befindet; das Kölbchen faßt 500 oder 1000 ccm. Wir haben zum Zwecke der Einwirkung von Gasen (Kohlensäure, Sauerstoff) und Salzlösungen auf die Mineralpulver den Apparat von Pribram insofern abgeändert, als der Apparat mit einem Gaseinleitungsrohr verbunden wird und das zylindrische Extraktionsgefäß am Boden eine Porzellansiebplatte trägt, auf die das Mineralpulver und das Salz besser ausgebreitet werden kann. Das Salz wird ausgelaugt und die Abbauprodukte gelangen in den Kochkolben, ohne mit dem umgewandelten Mineral in Berührung zu bleiben, wodurch bezweckt wird, daß die Reaktion in einer einzigen Richtung vor sich geht.

Zur Trennung der kristallinen Antéile von Kolloiden verwendet man zweckmäßig die Pukall'schen Filterkerzen, die mit einem Absaugkolben verbunden werden[1]). Manchmal wird es notwendig sein, Stoffe (z. B. Sulfide) ohne Berührung mit Luft auszuwaschen. E. T. Allen und Mitarbeiter konstruierten zu diesem Zwecke einen Apparat, der sich als zweckmäßig erwiesen haben soll[2]). Der Apparat

[1]) Siehe hierzu A. Stähler, Handbuch der anorganischen Arbeitsmethoden.

[2]) E. T. Allen und Mitarbeiter, Zeitschr. f. anorg. Chem. **76**, 209 (1912).

besteht im wesentlichen aus einer in einer luftdicht abgeschlossenen Glasglocke befindlichen Filtriervorrichtung, in die aus einem Kolben die Waschflüssigkeit einfließt. Der Apparat wird vor der Benützung zuerst durch eine Oel- oder Quecksilberluftpumpe evakuiert und dann mit Kohlendioxyd gefüllt. A (in Fig. 8) besteht aus zwei Teilen, deren unterer aus Messing hergestellt ist, während der obere aus

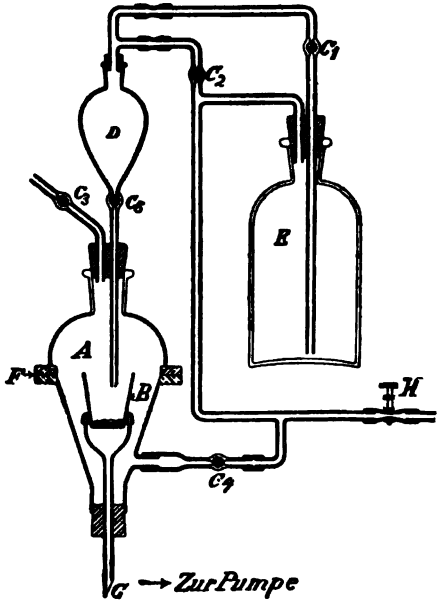


Fig. 8

Glas besteht, das in einem Messingring eingekittet ist. F ist ein Verbindungsschliff zwischen diesem Ring und einem anderen ähnlichen Ring, der am unteren Teil des Apparates angelötet ist. Bei der Benützung wird diese Verbindung mit Vaseline eingerieben, und die Ringe werden durch zwei federnde Klammern, die in der Figur nicht dargestellt sind, an ihrer Stelle gehalten. Die beiden Gefäße D und E enthalten die Auswaschflüssigkeiten. Der Druck des in den Apparat eintretenden Kohlendioxydes genügt, um bei geeigneter Hahnstellung die Waschflüssigkeit in den Filtertiegel (B) eintreten zu lassen[1]). G öffnet sich in eine fast mit Wasser gefüllte Filterflasche, die mit der Wasserpumpe in Verbindung steht; das Saugen wird sorgfältig durch einen Quetschhahn reguliert.

[1]) Ueber Auswaschen unter Luftabschluß siehe auch A. Stähler, loc. cit.

II. Abschnitt.

Apparate und Untersuchungsmethoden für Mineralien im Schmelzflusse.

1. Kapitel.

Die Materialien.

Von allen experimentellen Wissenschaften erfordert keine in so hohem Maße kostspielige Apparate wie die experimentelle Mineralogie und Petrographie.

Die hohen Temperaturen und die große Reaktionsfähigkeit der Silikatschmelzflüsse verlangen ein Heiz- und Tiegelmaterial, das am zweckmäßigsten aus Platin besteht, weshalb der richtigen Behandlung der Platingerätschaften im Laboratorium vor allem ganz besondere Sorgfalt zugewendet werden muß.

Der hohe Preis des Platins macht es zur Notwendigkeit, die Platingefäße vor Beschädigungen möglichst zu bewahren und besonders zu vermeiden, daß sie mit Substanzen, die sie angreifen, in Berührung kommen.

Das gewöhnliche, technisch reine Platin des Handels enthält stets geringe Mengen, etwa 0,1—1 Proz., Iridium; dadurch wird es härter und widersteht besser den mannigfachen Anforderungen, die man im Laboratorium an die verschiedenen Platingerätschaften stellt. Je größer der Gehalt an Iridium (maximale Grenze 40 Proz.), desto härter und widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse wird das Metall. Dennoch wird zur Herstellung von Platintiegeln nur iridiumfreies Platin verwendet.

Man darf in Platintiegel keine Stoffe bringen, die Königswasser erzeugen oder Chlor oder Brom frei machen. Man wird also in ihnen keine sauren Flüssigkeiten verdampfen, die gleichzeitig Chloride und Nitrate enthalten.

Manganiverbindungen, Manganate, Permanganate, Chromate usw. darf man in Platintiegeln nicht mit Salzsäure be-

handeln; auch Ferrichlorid und Ferribromid geben sehr leicht Chlor und Brom ab.

Magnesiumchlorid bei Luftzutritt darf in Platintiegeln nicht geglüht werden, weil hierbei Chlor frei wird, das zur Bildung von Platinchlorid Veranlassung gibt, das bei hoher Temperatur wieder zersetzt wird und feinverteiltes Platin hinterläßt.

Metalle und Legierungen, insbesondere keine leichter schmelzbaren, wie Blei, Silber, Zinn, dürfen in Platintiegeln nicht erhitzt werden; sie würden sich mit dem Platin legieren und es verändern. Ebensowenig darf man darin Substanzen und Gemenge erhitzen, die unter dem Einflusse hoher Temperatur zu Metall reduziert werden (AgCl, Filtrierpapier, Ammoniumplatinchlorid). Geschmolzene Alkalihydrate, besonders bei Gegenwart von Schwefel, greifen ebenso wie Alkalinitrate das Platin an. Gelöste Alkalien sind dagegen ohne Einfluß.

Sulfite, Hyposulfite und Gemische von Sulfaten mit Kohle (Sulfitbildung) dürfen ebenso wie Arsenide und Phosphide in Platingefäßen nicht erhitzt werden.

Alkalikarbonate und Alkalibisulfate bewirken geschmolzen keine tiefgreifende Aenderung der Platintiegel und werden zur Reinigung der Gefäße benützt. Man versucht den an den Wänden haftenden Inhalt zuerst in konzentrierter Salzsäure zu lösen und schmilzt dann mit trockenem Natriumkarbonat besser als mit Kalium-Natriumkarbonat oder saurem Kalium- oder Natriumsulfat. Stolba[1]) empfiehlt ein Gemenge von gleichen Teilen Borsäure und Borfluorkalium.

Man soll Platintiegel nicht unnötig sehr hohen Temperaturen aussetzen, besonders wenn man in ihnen Salze erhitzt, die Kohlenstoff, Silizium, Bor, Phosphor usw. enthalten.

Die Verbindungen des Platins mit Kohlenstoff, Silizium, Bor, Phosphor entstehen durch Reduktion der betreffenden Salze erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur.

Die Durchlässigkeit des Platins für Wasserstoff und Kohlenwasserstoff in der Glühhitze erleichtert diese Reduktion wesentlich, weshalb beim Glühen sorgfältig darauf zu achten ist, daß keine reduzierende Atmosphäre im Ofen herrscht[2]).

---

[1]) Stolba, Zeitschr. f. anal. Chem. **16**, 95 (1877).

[2]) W. C. Heraeus, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 37, und 1907, 44.

Um aus Platintiegeln, die in ihnen geschmolzenen Alkalisalze (bei Silikatschmelzen gelingt das Verfahren nicht) zu entfernen, gibt L. de Koninck[1]) folgendes Verfahren an: Wenn die Schmelzung beendet ist und der Tiegel zu erkalten beginnt, taucht man in senkrechter Richtung in die Mitte der geschmolzenen Masse, das zu einer Spirale gedrehte Ende eines starken (0,5 mm Durchmesser) Platindrahtes von 8—10 cm Länge; das entgegengesetzte Ende ist zu einer Oese umgebogen. In dieser Lage hält man ihn, bis die Masse erstarrt ist. Nach vollständigem Erkalten hängt man den Tiegel mittels eines zweiten, an beiden Enden hakenförmig gebogenen Platindrahtes an den Haken eines an einem Stativ befestigten Glasstabes, so daß er einige Millimeter über dem Dreiecke aus Quarzgut schwebt.

In dieser Lage erhitzt man den Tiegel schnell mittels einer kleinen Flamme; sobald die mit der Tiegelwand in Berührung stehende Schicht soeben wieder anfängt zu schmelzen, fällt der Tiegel auf das Dreieck und die erstarrt gebliebene Masse hängt am Platindrahte. Nun ergreift man diesen sofort durch eine Pinzette mit der einen Hand und hebt mit ihm die Masse aus dem Tiegel, während man gleichzeitig mit der anderen Hand die Flamme zurückzieht.

Oft ist es unerläßlich, Silikate, die im Schmelzfluß Porzellan, Marquardt'sche Masse und Magnesia angreifen, in Platintiegeln zum Kristallisieren zu bringen. Um den Tiegel zu schonen und das erstarrte Silikat leichter aus dem Tiegel zu entfernen, kann man die Innenwand des Tiegels mit Platinfolie auskleiden. Das Entfernen von Silikatschmelzen aus dem Platintiegel selbst geschieht durch Abschrecken des schmelzflüssigen glasigen Tiegelinhaltes in Wasser und darauffolgendes Beklopfen mit einem Holzschlegel. Die meisten Silikatschmelzen lassen sich übrigens aus den Platintiegeln durch schmelzendes Alkalikarbonat oder Borsäure und nachherige Behandlung im Salzsäure-Fluorwasserstoffgemisch entfernen.

In einigen Fällen wird man sich durch Aufschneiden des Platinzylinders helfen müssen.

Nach dem Reinigen in reiner Flußsäure oder in einem Gemisch gleicher Volumina konzentrierter Flußsäure und konzentrierter Salzsäure und nachherigem Abspülen mit

[1]) L. de Koninck, Zeitschr. f. angew. Chem. 1, 569 (1888).

destilliertem Wasser bringt man die Tiegel stets auf die Holzform, wo sie ihre ursprüngliche Gestalt rasch wiedererhalten und die Haltbarkeit erhöht wird.

Das Säuregemisch wird in Platingefäßen oder Paraffinflaschen außerhalb des Apparatenzimmers aufbewahrt und von Zeit zu Zeit erneuert. Auch die Thermoelemente werden mit diesem Gemisch gereinigt.

Vor dem Gebrauch ist es zweckmäßig, die Platingerätschaften zwecks Entfernung der oberflächlich gebildeten Legierungen mit feuchtem, gleichmäßig feinem und möglichst rundkörnigem Sand, z. B. mit Seesand von E. Merck in Darmstadt — sonst wird das weiche Platin zerkratzt — abzureiben, mit Wasser auszuspülen, zu trocknen und ein bis zwei Minuten über der nicht leuchtenden Flamme zu glühen.

Es tritt öfters die Notwendigkeit ein, Platinfolie zu löten oder zu schweißen. Um die abgerissene Platinfolie wieder zusammenzuschweißen, erhitzt man die übereinandergelegten Foliestreifen mit dem Gebläse bis zur Weißglut und schlägt nun mit einem blanken Hammer nicht zu stark auf eine glatte Porzellanunterlage. Die beiden Teile haften nun fest aneinander.

Das Löten von Platinfolie oder -drähten geschicht mit Gold. Man bringt eine kleine Menge kupferfreies Gold (kein Münzgold) an die Verbindungsstelle, gibt eine Spur Borax hinzu und erhitzt im Gebläse. Im Augenblick, wo man das Fließen des Lotes sieht, hört man mit dem Erhitzen auf.

Aus Sparsamkeitsrücksichten und bei solchen Silikaten, die erfahrungsgemäß das jeweilige Tiegelmaterial nicht angreifen, wird man an Stelle von Platin, Pariser Schamotte, Rose'sches Porzellan, Marquardt'sche Masse, Silundum und anderes Material verwenden. Diese Materialien eignen sich auch ganz vorzüglich wegen ihrer hohen Schmelztemperatur als Heizmaterial. Tiegel aus Pariser Schamotte sind sehr brauchbar für Eisen- und Mangansilikate, überhaupt für stark basische Schmelzen, während die vielfach angepriesenen teuren Magnesiatiegel rasch zerstört werden.

Einige Schmelztemperaturen der wichtigsten im Laboratorium in Verwendung kommenden feuerfesten Materialien seien hier angegeben:

Berliner Porzellan erweicht bei	1550°	
Meißner Porzellan (besonders hergestellt) erweicht bei	1850°	
Marquardt'sche Masse erweicht bei	1850°	
Veit'scher Magnesit erweicht bei	1830°	
Quarz schmilzt bei	1685°	
Platin schmilzt bei	1755°	(1775°)
Magnesiumoxyd schmilzt bei	2550°[1])	(2800°)
Kalziumoxyd schmilzt höher als	2450°	(2572°)
Tonerde schmilzt bei	2020°	(2050°)
Berylliumoxyd schmilzt bei	2525°	
Zirkonoxyd schmilzt bei	2585°	
Thoriumoxyd schmilzt bei	2430°	

Kalziumoxyd und Magnesiumoxyd verdampfen, besonders in Gegenwart von Kohlenstoff, zu rasch, so daß als feuerfeste, über 2000° brauchbare Oxyde nur Tonerde, Berylliumoxyd und Zirkonerde[2]) bleiben.

Zirkonrohre können zwar bis zu Temperaturen von 2000° C (Segerkegel 42 = reine Tonerde) verwendet werden. Nach mehrmaligem Gebrauche werden sie aber so stark leitend, daß sie an einer Seite durchschmelzen. Als Tiegelmaterial ist die Zirkonerde aber sehr gut verwendbar. Auch andere seltene Erden wie die Oxyde von Lanthan, Zer und Yttrium erhöhen die Feuerbeständigkeit von Tiegeln und Röhren sehr bedeutend.

Quarzglas widersteht zwar dem schroffsten Temperaturwechsel bis etwa 1400° C. Bei längerem Erhitzen über 1000° erfolgt aber Tridymitbildung und es tritt infolge Entglasung ein Zerfall des Glases ein. Es eignet sich daher nur für vorübergehende rasche Erhitzungen.

Durch Zusätze wie Zirkonoxyd und Titanoxyd (sogenanntes Siloxyd) wird die Entglasung vermindert, doch eignet sich dieses Glas gerade für mineralogische Zwecke wegen seiner Beimengungen nicht.

Von basischen Substanzen, Eisenoxyd, Magnesia, Kalziumoxyd u. a. m., wird es rasch angegriffen und zerstört.

---

[1]) Dieser Schmelzpunkt und die folgenden wurden neuerdings von O. Ruff, H. Seiferheld und J. Suida im Vakuumofen bestimmt; Zeitschr. f. anorg. Chem. **82**, 373 (1912). (Die in Klammern zugefügten Zahlen fand neuerdings C. W. Kanolt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **85**, 1 [1914]).

[2]) Zirkonerdegefäße liefert die Königl. Porzellanmanufaktur Berlin.

Quarzglas wird überdies bei 1500° schon merklich plastisch. Bis 1000° ist Quarzglas noch sehr wenig durchlässig für Wasserstoff und kann bis zu dieser Temperatur besser als Platin verwendet werden; die Diffusion beginnt erst bei etwa 1200° C.

Für Vakuumversuche bis 1400° eignet sich die Masse P 57 der Königl. Meißener Porzellanmanufaktur. Ueber 1400° diffundiert Luft ein und bei 1650° wird die Wand (2 mm) eingedrückt.

Hartgebrannt ist das Veitscher Magnesiumkarbonat ein vorzüglicher Isolator für den elektrischen Strom; feinst gepulvert und gut geschlämmt, läßt sich diese Substanz mit Wasser und etwas Dextrin zu einer gut plastischen und leicht zu verarbeitenden Masse formen, die bei hoher Temperatur gebrannt werden kann und dann sehr hart und widerstandsfähig wird.

Der Veitscher Magnesit kann als Tiegelmaterial nur für sehr stark basische Schmelzen in Verwendung kommen; kieselsäurereiche Produkte greifen die Tiegelwandung schnell an und lösen sie auf.

Die Marquardt'sche Masse, so benannt nach ihrem Entdecker H. Marquardt, ist eine Art Porzellan, das wegen des hohen Gehaltes an künstlicher Tonerde beim Porzellanbrand noch porös bleibt und erst oberhalb 1850° schmilzt, die Masse enthält etwas Chromoxyd und ist infolge ihres Gehaltes an plastischem Ton gut verformbar; Schwindung und Formänderung beim Brande sind gering. Durch Anbringen einer Glasur können die Gegenstände aus Marquardt'scher Masse gasdicht gemacht werden[1]).

Die Marquardt'sche Masse ist zwar bis 1600° C sehr feuerbeständig, gegen Schlag und vor allem gegen raschen Temperaturwechsel ist sie dagegen sehr empfindlich.

An Stelle des teueren Marquardt'schen Rohr- oder Tiegelmateriales empfiehlt es sich, bei niederen Temperaturen (bis etwa 1000°) Porzellan zu verwenden.

Die ungebrannte Marquardt'sche Masse wird durch Verreiben mit Wasser plastisch und kann in diesem Zustande leicht auf Tiegelwandungen usw. aufgetragen werden; beim nachfolgenden Trocknen haftet die Masse fest und schützt die Unterlage bis zu Temperaturen von 1700° vor dem Schmelzen. Oberhalb 1700° ist die Masse nicht mehr formbeständig. Basische Silikatschmelzen,

[1]) J. Bronn, Der elektrische Ofen (Halle a. S. 1910).

wie $CaSiO_3$, $CaAl_2Si_2O_8$, $MnSiO_3$, $FeSiO_3$, dürfen nicht in Tiegeln aus Marquardt'scher Masse erhitzt werden. Bei 1300—1400° treten Reaktionen zwischen der Tiegelwandung und der Schmelze auf, wobei der Chromgehalt der Marquardt'schen Masse als Flußmittel wirkt; die Tiegel färben sich rasch rot oder grün und kommt eine Spur dieser Verunreinigung auf das Heizrohr, so wird auch dieses durchfressen und nach einigen Versuchen die Platinspirale des elektrischen Ofen zerstört.

Auch geschmolzene Tonerde (Alundum), etwas Zement und Kaolin werden öfters zu einem Teige angemacht, an der Innenwandung des Tiegels aufgestrichen und trocknen gelassen. Das Brennen findet bei Gebrauch des Tiegels von selbst statt. Diese Masse verhält sich bis zu Temperaturen von 1800° äußerst widerstandsfähig.

Ebenso kann reine Tonerde, reine Magnesia, Zirkonoxyd oder Thoroxyd mit wenig eines organischen Bindemittels (Stärke, Mehl, Dextrin, Gummi, Leim) verformt und hoch erhitzt als Schutzschicht, insbesondere der Wandungen der Kohletiegel, verwendet werden. Als Kittmasse bis etwa 800—1000° kann ein Gemenge von Talkum oder Porzellanerde mit Wasser und möglichst wenig Wasserglas dienen, bei höheren Temperaturen eine Mischung von Kalk und Tonerde, oder Kalziumaluminat mit essigsaurer Tonerde angemacht. Falls man Magnesia nimmt, ist es zweckmäßig, dieselbe mit Wasser und etwas Chlormagnesium zu mischen, nach dem Auftragen einen Tag binden zu lassen und dann möglichst hoch zu brennen.

Wo es erwünscht ist, die Berührung eines Silikates mit der Kohlensubstanz der Tiegel zu vermeiden, kann man die Innenseite der Tiegelwandungen mit vorher geschmolzener und dann fein pulverisierter Magnesia auskleiden, wobei sich als Bindemittel eine gesättigte Lösung von Magnesiumchlorid empfiehlt. Der Brei wird in einer Dicke von 2 mm auf die Innenwandung aufgetragen und nach dem langsamen Trocknen bei 200° der Tiegel allmählich bis 1800° erhitzt, wobei das Futter zusammenhängend wird und nun bis 2500° benutzt werden kann. Die so vorbereiteten Tiegel eignen sich nur zum Erhitzen basischer Substanzen, saure Silikate reagieren mit der Tiegelwandung.

Ueber Kitte siehe auch A. Stähler, loc. cit. 586.

Aluminiumoxyd (Norton Co. Worcester Mass. U.S.A.) ist dichter, unempfindlicher und weniger flüchtig als Magnesia und ist dieser vorzuziehen.

Magnesia[1]) mit verdünnter Wasserglaslösung dient als vorzüglicher Kitt für Schamottebestandteile. Von Wasser werden aber Wasserglaskitte ziemlich rasch zerstört.

Für elektrische Oefen eignet sich ein Kitt aus Wasserglas und Asbest.

2. Kapitel.

Die Heizvorrichtungen.

Für Mineralsynthesen eignen sich besonders folgende Heizapparate:

1. Die elektrischen Widerstandsöfen:
   a) der Röhrensenkofen;
   b) der Horizontalofen;
   c) das C. Doelter'sche Heizmikroskop;
   d) der Lichtbogenofen;
   e) der Kohle-Kurzschlußofen.
2. Der Méker-Gasofen.
3. Der Leclerq-Fourquignonofen.

Die elektrischen Oefen können mit Gleich-, Wechsel- oder Drehstrom erhitzt werden; bei Verwendung von Drehstrom dürfen sie aber nur an eine Phase angeschlossen werden.

Die Oefen mit Platinwicklung sind für relativ schwache Ströme (bis etwa 20 Ampere) und höhere Spannung (50—200 Volt), die Kurzschlußöfen für starke Ströme (einige 100—1200 Ampere) und kleine Spannung (bis etwa 10 Volt), die Kryptolöfen sind für einen bestimmten Lichtbogenbetrieb mit höherer Spannung bestimmt[2]).

Elektrische Leitungen und Oefen.

Für eine bequeme Stromentnahme finden in Laboratorien Steckdosen und Schaltbretter Verwendung. Die in Steckdosen endigen-

[1]) Hochgebrannte reine gepulverte Magnesia liefert die Königl. Porzellanmanufaktur Berlin.

[2]) Siehe hierzu auch H. v. Wartenberg, Elektrische Widerstandsheizung I in A. Stähler, loc. cit. 394.

den Leitungen sind meist etwas schwächer gehalten und sind vornehmlich für Beleuchtungszwecke vorgesehen. Werden Versuche gemacht, für welche die Stromrichtung nicht gleichgültig ist, so hat man sich darüber vor dem Einschalten Gewißheit zu verschaffen, wozu man sich am einfachsten eines Streifen Lackmuspapieres (rot) bedient. Er wird schwach angefeuchtet auf ein Brettchen (Tisch) gelegt und die Leitungsenden, welche isoliert anzufassen sind, in etwa ½ cm Entfernung voneinander mäßig daraufgedrückt. Ist selbst nach längerer Zeit keine merkliche Verfärbung bemerkbar, liegt Wechselstrom vor. Färbt sich rings um ein Drahtende das rote Lackmuspapier blau, so stellt dieses Ende den negativen Pol einer Gleichstromleitung dar.

Schaltbretter: An einfachen Schaltbrettern sieht man oben in der Regel ein Ampere- und ein Voltmeter, dazwischen Stromsicherungen, die Mitte wird von der über eine Anzahl von Knöpfen gleitenden Regulierkurbel eingenommen, unten befinden sich Stromschlüssel und Steckdosen oder Klemmschrauben zur Stromentnahme, hinter der Tafel liegen die Widerstandsspulen.

Ein einfaches Schaltungsschema ohne Rücksicht auf die Strommesser zeigt Fig. 9.

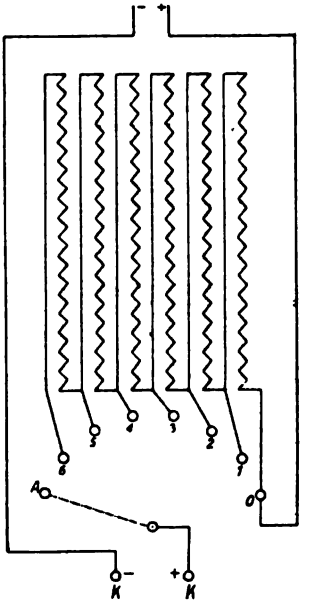


Fig. 9

Die Stromentnahmeklemme K— steht in Verbindung mit dem negativen Pol der von der Straße kommenden Leitung. Die Klemme K+ ist verbunden mit der Achse der Kurbel, welche in eine Bürste endigend über die Knöpfe A, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0 gleitet. Steht die Kurbel auf dem isolierten Knopf A, ist der Strom unterbrochen, steht sie auf dem Knopf 6, ist der ganze Widerstand eingeschaltet, in Stellung 0 ist kein Widerstand eingeschaltet. Haben die Knöpfe keine Bezeichnung, so ist anzunehmen, daß jede Widerstandsstufe gleich groß ist.

An der Kurbel findet man dann meist die Größe des gesamten Widerstandes. Sind die Stufen nicht gleich groß, bedeuten die bei jedem Knopf stehenden Zahlen die Gesamtheit des jeweilig eingeschalteten Widerstandes.

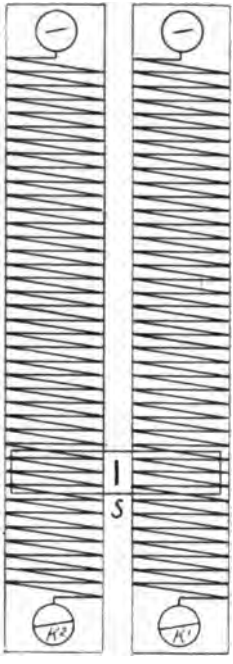
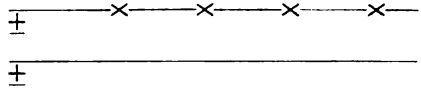


Fig. 10

Da die geschilderten Widerstände nur eine stufenweise Ein- bzw. Ausschaltung von Widerständen erlauben, müssen sie bei besonders feiner Stromregulierung, wie sie z. B. die Wartung der Widerstandsöfen fordert, ergänzt werden durch Schiebewiderstände: Sie bestehen aus einer oder besser aus zwei auf Schieferstangen oder Hartporzellanröhren gewickelten Drahtspulen (Nickelin, Konstantan usw.), über die ein mit isoliertem Handgriff versehener Schieber gleitet. Je feiner die Einstellung sein soll, desto dicker muß der Draht gewählt werden, da der Widerstand verkehrt proportional dem Querschnitt der Leitung ist. Ist der Schieber S ganz an die Klemmen K_1 und K_2 angerückt, so ist der ganze Widerstand eingeschaltet und umgekehrt (Fig. 10).

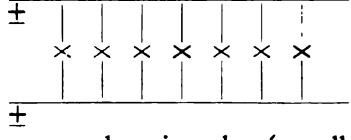
Glühlampenwiderstände: Reichen die zur Verfügung stehenden Widerstände nicht aus, so kann man sich manchmal mit Glühlampen helfen.

Hintereinanderschaltung.



Sind Lampen hintereinander (in Reihe) geschaltet, so muß der Strom der Reihe nach jede Lampe durchfließen, der gesamte Widerstand ist daher proportional der Anzahl der Lampen n, die Stromstärke ist nur $\frac{1}{n}$ des durch eine Lampe fließenden Stromes. Die Lampen kommen daher, wenn die für die Speisung einer einzelnen Lampe benötigte Spannung beibehalten wird, nur zur Rotglut.

Nebeneinanderschaltung.



Werden Glühlampen nebeneinander (parallel) geschaltet, stehen dem Strom so viele Wege offen, als Lampen eingeschaltet werden,

und er teilt sich entsprechend dem Kirchhoff'schen Gesetz (vgl. S. 89) so, daß durch jede Lampe so viel Strom fließt, als wenn nur eine Lampe eingeschaltet wäre. Die gesamte Stromstärke wächst also proportional der Lampenzahl, der Widerstand nimmt im selben Maße ab.

Beispiele: Durch eine 25kerzige, für 100—110 V eingerichtete Kohlenfadenlampe[1]), fließen ungefähr 0,8 A; nach dem Ohm'schen Gesetz ($iw = E$) ergibt sich daraus $w = \frac{E}{i} = \frac{100}{0{,}8} = 125\ \Omega$. Durch n hintereinandergeschaltete würden: $\frac{1}{n}$ 0,8 A fließen, wenn sie ebenso hell leuchten würden als eine einzelne Lampe oder nebeneinandergeschaltete Lampen. Da aber die elektrische Leitfähigkeit der Kohle mit fallender Temperatur abnimmt, ist die Stromstärke kleiner als $\frac{1}{n}$ 0,8 A.

Sind die Lampen nebeneinandergeschaltet, so fließen durch jede Lampe 0,8 A, durch n Lampen n . 0,8 A, der gesamte Widerstand ist $\frac{1}{n}$ 125 Ω.

Der Senkröhren-Ofen (Fig. 11) der Firma W. C. Heraeus erlaubt mit Mengen bis zu 50—60 ccm in einem Temperaturbereich bis 1400° C (220 Volt, 10 Ampere) zu arbeiten.

Der Heizkörper besteht aus Marquardt'scher Masse und ist ein 300 mm langes Rohr. Auf der Außenseite des Rohres ist in einer mäßig ansteigenden Schraubenlinie ein 0,01 mm dicker und 10 mm breiter Platinstreifen gewickelt. Der Zwischenraum zwischen den einzelnen Streifen beträgt 2,5 mm. Dieses Heizrohr liegt — nur an den Enden durch

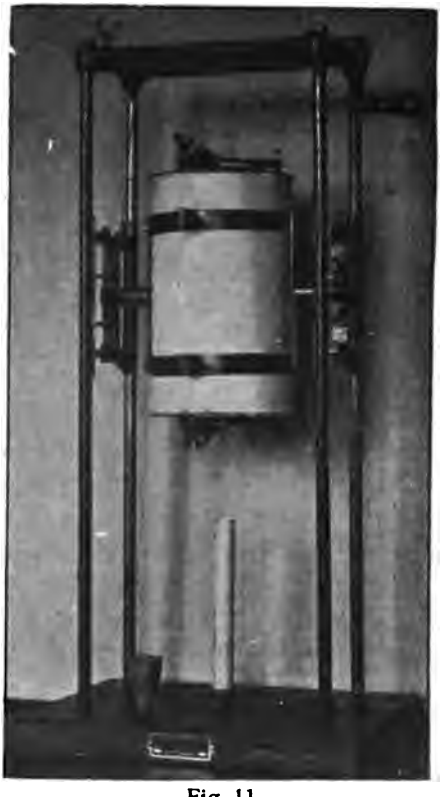


Fig. 11

[1]) Diese Angaben sind in der Regel an der Fassung abzulesen.

Ringe gestützt — frei in einer Schamotteröhre, die durch eine 40 mm starke Asbestumkleidung vor zu großer Ausstrahlung geschützt ist.

Der Ofen ruht entweder auf einem Träger von Schmiedeeisen oder auf einer schmiedeeisernen Unterlage, auf der auch der Träger für die Tiegelunterlage aufmontiert ist.

Dieser Senkröhrenofen ist in der aus der Abbildung ersichtlichen Anordnung an einem Gestell befestigt und hängt an zwei Drahtseilen, so daß er mit der Kurbel leicht auf und ab bewegt und in jeder Lage festgestellt werden kann. Diese Einrichtung gestattet es, einen Tiegel oder einen beliebigen anderen Apparat unter oder über dem Ofen zu montieren und dann den etwa schon angeheizten Ofen mittels der Kurbel von unten oder oben über den Apparat zu führen; es ist auch möglich, den Ofen zur Beobachtung emporzuwinden oder herabzulassen.

Der Ofen ist um eine Achse drehbar, so daß er auch in horizontaler oder schiefer Lage verwendbar ist.

Durch Variieren des Vorschaltwiderstandes läßt sich die Temperatur des Ofen in beliebig schnellem Tempo auf- und abwärts führen.

Beim Auswechseln der Rohre ist besonders darauf zu achten, daß die Heizfolie nicht verletzt und das Zuleitungsblech nicht abgerissen wird.

Das Auseinandernehmen und Zusammensetzen der Oefen geschieht in nachstehend angegebener Weise:

Es werden zunächst die Zuleitungen gelöst. Dann werden am oben befindlichen Ende die eiserne Stirnplatte und die Asbestscheiben abgenommen und das Zuleitungsblech in das Innere des Rohres gebogen. Jetzt wird die eiserne Stirnplatte wieder aufgeschraubt und der Ofen umgedreht. Hierauf wird die jetzt oben befindliche Montierung abgenommen und das Rohr vorsichtig in die Höhe gezogen. Beim Wiedereinsetzen des Rohres werden Schamotteringe und Stirnplatte auf der nach unten gerichteten Seite des Ofen provisorisch befestigt und das Rohr dann so eingesetzt, daß die Zuleitungsbleche nach der Seite der Kontaktschrauben am Ofen gerichtet sind, da ein Drehen des Ofen nachher bei aufgesetzten Schamotteringen für die Zuleitung gefährlich sein könnte. Nach darauffolgender richtiger Montierung des oberen Endes wird der Ofen umgedreht und das andere Ende endgültig montiert.

Die von W. C. Heraeus jedem Ofen beigelegte Anleitung zur Reparatur kleiner Schäden an der Heizfolie ist zwar einwandfrei; aber mit den in den meisten Laboratorien verfügbaren Mitteln gelingt die Arbeit im allgemeinen so schlecht, daß es viel wirtschaftlicher ist, die Rohre zur Neubewicklung einzusenden.

Die Röhrenöfen müssen langsam erhitzt werden, weil bei zu rascher Erhitzung die Porzellanrohre oder die Marquardtschen Rohre leicht springen; wir verwenden deshalb von 1400° bis etwa 800° herab regulierbare Vorschaltwiderstände, denen zur weiteren Regulierung (unter 800°) Zusatzwiderstände hinzugegeben werden.

Die glühenden Rohre dürfen aus dem oben angeführten Grunde auch nicht mit kalten Gegenständen in Berührung gebracht werden.

Etwa ein Drittel (10 cm) des Heizrohres kann mit einer Temperaturgenauigkeit von 10° als Thermostat verwendet werden; es ist klar, daß bei entsprechend größerer Länge und kleinerer lichter Weite des Heizrohres die Gleichmäßigkeit der Temperatur im Inneren des Rohres zunimmt.

Die Tiegel sitzen im Inneren des Ofen am einfachsten auf Stäben aus Marquardt'scher Masse oder auf mit der Oeffnung nach unten gekehrten Marquardt'schen Tiegeln.

Ist der Tiegel im Ofen in seine richtige Stellung gebracht, so wird die untere Oeffnung des Ofen zum Schutze gegen Luftströmungen durch Schamotteringe und Asbestpulver abgedichtet; die obere Oeffnung des Heizrohres wird mit für den Durchgang der Schutzröhren durchbohrten Glimmer-, Asbest-, Schamotte- oder Magnesiaplatten bedeckt.

Der große Widerstandsofen hat 30 mm lichte Weite, 40 cm Länge und kann mit 12 Ampere (220 Volt) belastet werden. Er eignet sich besonders für Viskositätsmessungen und dient dann zur Aufnahme von Tiegeln, deren Länge 25 cm und deren Durchmesser 4 cm beträgt.

Ebenso wie diese beiden Oefen enthält auch der elektrische Horizontalofen (Fig. 12) als Heizkörper ein Rohr aus Marquardt'scher Masse, das im übrigen genau so mit Platinfolie bewickelt ist wie die Rohre der Senkröhrenöfen. Die lichte Weite des Rohres ist 20 mm, die Länge ist 30 cm und die Belastung ist 6 Ampere (220 Volt).

Die Horizontalröhrenöfen können auch vertikal benützt werden; die Höchsttemperatur ermäßigt sich dann um etwa 100°.

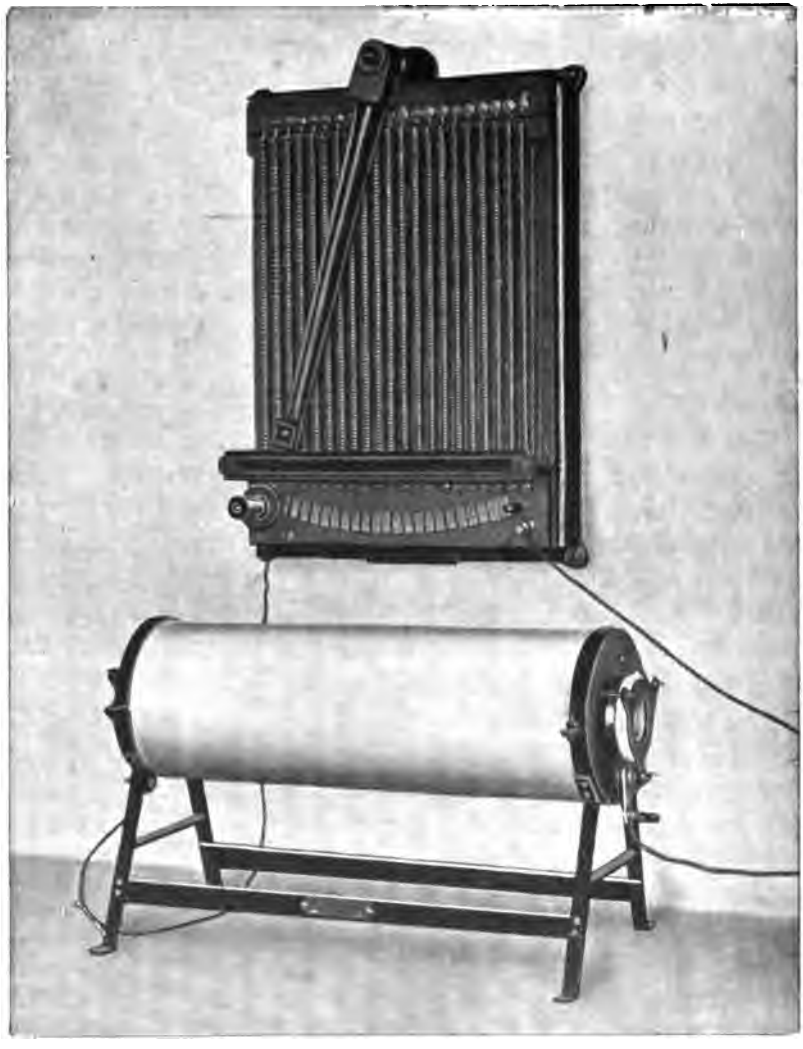


Fig. 12

Will man Gase bei hoher Temperatur auf Mineralien einwirken lassen oder sollen Reaktionen unter Ausschluß der Luft ausgeführt werden oder bezweckt man die Hydratation irgendeiner Substanz, so bringt man den Senkofen in horizontale Lage und verwendet ein Einlegerohr, das sich leicht durch das Heizrohr des Ofen hindurchschieben läßt (Fig. 13). Als Einlegerohr kann man glasierte Rohre aus Marquardt'scher Masse oder Hartporzellan[1]) oder endlich aus Quarzgut verwenden.

[1]) Zu beziehen durch die Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin.

Die Marquardt'schen Röhren sind keinesfalls gasdicht, weshalb sie zu Arbeiten im Vakuum nicht verwendet werden können; wohl aber kann mittels dieser Röhren in beliebigen Gasen bei Atmosphärendruck gearbeitet werden.

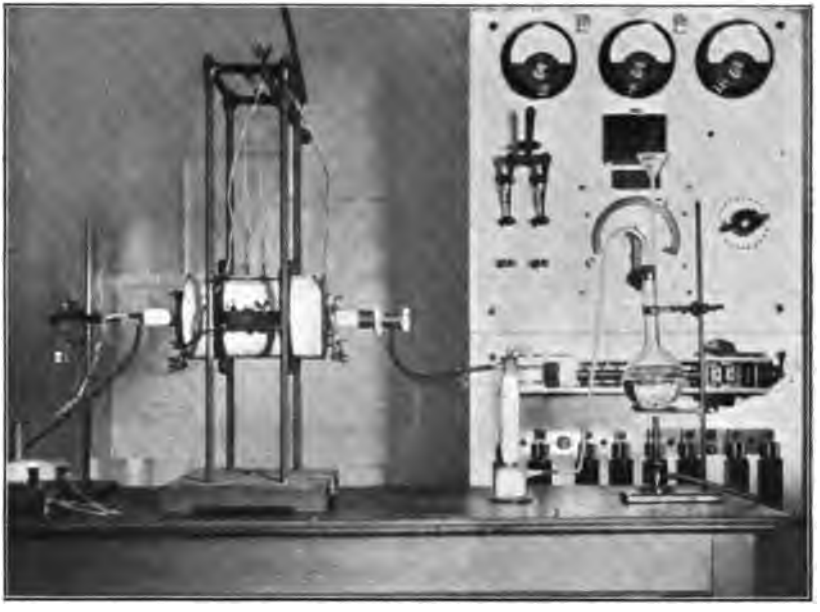


Fig. 13

Die Hartporzellanrohre sind bis 1000° verwendbar; bei 1100° beginnt die Glasur und auch das Porzellan zu erweichen.

Rohre aus Quarzglas entglasen bei längerem Gebrauch über 1000° und werden dann brüchig.

Die beiden Enden des Einlegerohres müssen, um eine zu große Erwärmung zu verhindern, auf jeder Seite ca. 15—20 cm aus dem Ofen herausragen, so daß für die 30 cm langen Oefen Einlegerohre von 60 cm genügen. Die Einlegerohre aus Porzellan oder Marquardt'scher Masse müssen sich schon von Beginn des Anheizens in dem Ofen befinden, und die Wandungen des Einlegerohres und des Heizrohres dürfen sich nicht berühren, weil die Glasur des Einlegerohres erweicht und das Rohr an der Heizröhre anklebt. Für Arbeiten in Gasen bei Atmosphärendruck verwenden wir die sogenannten Metallflanschenverschlüsse; diese Verschlüsse haben eine Glimmerscheibe, welche die Beobachtung gestattet, und sind mit

Gaszuführungs- und Abführungsrohr, sowie mit einem Thermoelementschutzrohr versehen (Fig. 14).

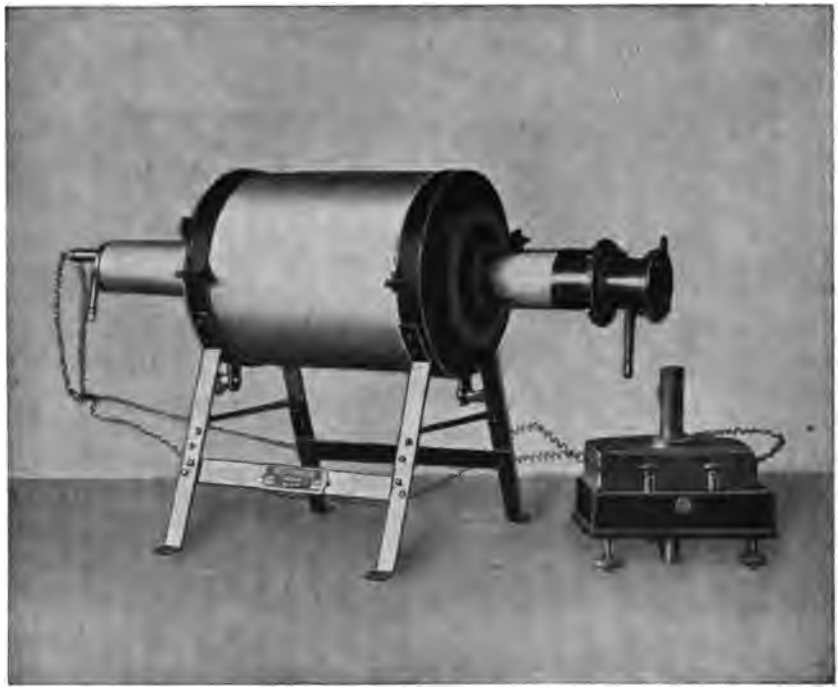


Fig. 14

Oft ist es notwendig, die zu erhitzende Substanz vor Oxydation zu bewahren; Kohlensäure eignet sich hierzu nicht, weil sich leicht Karbonate und Oxyde bilden. Wasserstoff dringt bei hoher Temperatur leicht auch durch glasierte Porzellanrohre und beeinflußt die Angaben des Thermoelementes. Am zweckmäßigsten ist daher Stickstoff. Ueber dessen Herstellung und Reinigung siehe Seite 82.

Vielfach wird heute vorgeschlagen, an Stelle der Heizrohre mit Außenwicklung Rohre zu benützen, deren Heizvorrichtung anstatt aus Folie aus iridiumfreiem Platindraht von 1,2 mm Stärke besteht, der an der Innenwandung des etwa 6 cm weiten Rohres aufgewickelt ist.

Aber auch die Innenwicklung gestattet keine langdauernde Erhitzung bis zu 1600°, weil die Temperatur schon zu nahe am Platinschmelzpunkte liegt, infolgedessen nach einem Jahre $^1/_3$ des Gewichtes an Platin zerstäubt. Die Kosten dieser

Arbeitsweise werden dadurch unverhältnismäßig große, und die Maximaltemperatur, die man nach längerem Arbeiten praktisch erreicht, beträgt auch nicht mehr als 1500° C; diese Temperatur läßt sich aber bei vorsichtiger Handhabung des Ofen auch bei solchen Heizrohren erreichen, die bei etwa 2—3 cm innerem Durchmesser mit Außenwicklung versehen sind; für Heizrohre mit einem inneren Durchmesser von 4 cm darf die Temperatur des Ofen nur vorübergehend auf 1400° C gesteigert werden.

Man kann sich Heizrohre mit Innenwicklung nach einem von A. L. Day beschriebenen Verfahren selbst herstellen, indem man einen 1,2 mm dicken iridiumfreien Platindraht auf einen in sechs oder acht Sektoren zerschnittenen Holzzylinder, den man zuerst mit einer Schicht Papier umgeben hat, wickelt und in eine nur wenig größere Porzellanröhre steckt. Der Zwischenraum wird mit einem Brei aus Magnesia und Wasser ausgefüllt. Nach dem Trocknen wird die Holzform herausgenommen und die Heizspirale mit einer Magnesiaschicht bedeckt.

Besonders der Veitscher Magnesit[1]) eignet sich ganz besonders für den soeben beschriebenen Zweck.

Für die Herstellung einer Innenwicklung empfiehlt H. E. Boeke folgende Methode[2]), die sich gut bewährt haben soll: Ein Messingrohr, passend (mit etwa 1 mm Zwischenraum) zum Lumen des Porzellanrohres, wird mit einem Schraubengang versehen und dann der Länge nach in drei Teile zerschnitten. Im Inneren des Messingrohres befindet sich ein Holzstab; die drei Teile des Rohres werden darauf durch abschiebbare Ringe oben und unten festgehalten. Man wickelt den Draht auf, befestigt die obere und untere Schlinge des Drahtes, streicht eine Tonpaste auf und schiebt das Porzellanrohr darüber. Nach einigem Trocknen in der Wärme wird der Holzstab ausgestoßen und die drei Zylinderteile können leicht entfernt werden. Jetzt wird auf das Innere der Wicklung noch etwas Tonpaste aufgetragen. Die Vorrichtung bietet den Vorteil, von jedem Mechaniker leicht angefertigt zu werden.

Bei Heizrohren mit Innenwicklung ist es in einem Temperaturbereich von 1300—1600° notwendig, das Thermoelement mit einem sogenannten Faraday'schen Schutzmantel zu umgeben. Infolge der Ionisierung der Luft wird von der Heizspirale des Ofen Elek-

[1]) Zu beziehen durch die Magnesitwerke in Veitsch, Steiermark.

[2]) Nach freundlicher Mitteilung Herrn Prof. Dr. H. E. Boeke's in Halle a. S.

trizität auf das Thermoelement übergeführt, wodurch falsche Temperaturangaben entstehen.

F. M. Jäger[1]) empfiehlt diese Störungen so zu umgehen, daß man das Schutzrohr des Thermoelementes mit einem spiralartig gewundenen iridiumfreien Platindraht umwickelt, den man außerhalb des Ofen mittels eines langen Kupferdrahtes mit den Wänden des Laboratoriums, aber nicht mit den Gas- oder Wasserleitungen in Verbindung bringt.

Dadurch wird das Thermoelement in einen Faraday'schen Käfig eingeschlossen, so daß alle herankommenden Ionen sofort entladen werden.

Bei Heizrohren mit Außenwicklung und einer oberen Grenztemperatur von 1400° kann diese Vorsichtsmaßregel entfallen.

Bei 1500—1600° wird das Heizrohr elektrisch leitend; es tritt Elektrolyse zwischen den einzelnen Windungen des Platindrahtes ein, durch welche das Rohr an der Kathodenseite der einzelnen Windungen angefressen wird und die Heizspirale wahrscheinlich durch Aufnahme von Silizium schnell zerstört wird. Auch Rohre aus geschmolzener Magnesia verhalten sich ähnlich.

Bei Heizrohren mit Außenwicklung läßt sich die Platinfolie mit kaum nennenswertem Materialverbrauch abtrennen, während bei Rohren mit Innenwicklung die Ablösung nur schwierig erfolgen kann.

Auch die Firma W. C. Heraeus stellt Heizrohre mit Innenwicklung zur Erreichung einer Höchsttemperatur von 1600° C nicht her, weil die Heizwiderstände, wenn im Inneren des betreffenden Heizrohres wirklich die Temperatur von 1600° C erzielt werden soll, zu stark beansprucht werden. Die Heizwiderstände werden nämlich wesentlich heißer als der Innenraum des betreffenden Heizkörpers, und da die Temperatur von 1600° C zu nahe am Platinschmelzpunkt liegt, so ist die Gefahr des Zugrundegehens der Heizspirale eine zu große.

Will man höhere Temperaturen verwenden, so muß man sich solcher Oefen bedienen, deren Widerstandskörper aus anderen Stoffen als aus Platin besteht.

Iridiumöfen, die eine Temperatur bis zu 2000° erreichen, erweisen sich als viel zu kostspielig; auch verhindern die sehr ungünstigen Stromverhältnisse — der von W. Nernst konstruierte Iridiumofen

[1]) F. M. Jäger, Anleitung zur Ausführung physikochemischer Messungen bei höheren Temperaturen (Groningen 1913).

erfordert bei einer Spannung von 5 Volt 1200 Ampere — in Verbindung mit dem hohen Preis, der Notwendigkeit öfterer Reparaturen und großer Flüchtigkeit des Iridiums die dauernde Einführung in das Laboratorium. Das Platin wird erst oberhalb 900° merklich flüchtig; enthält es Iridium, so ist die Flüchtigkeit eine bedeutend größere, weshalb das iridiumhaltige Platin auch nicht zu Thermoelementen verwendet werden kann. Schon ein Gehalt von 0,05 g Iridium wirkt schädlich.

Für Temperaturen über 1400° verwendet man im Laboratorium Kurzschlußöfen.

Die fortwährende Veränderlichkeit des inneren Widerstandes dieser Oefen und die Unsauberkeit der Versuchsausführung sind zwar Nachteile, die man schwer vermeiden kann, die Heizart ist aber so außerordentlich einfach, daß die Arbeitsweise bei einiger Uebung als eine durchaus sichere angesehen werden darf.

Der Kohleofen besteht aus zwei in der Mitte entzweigeschnittenen, 30 mm dicken, ringförmigen Kohleplatten von 160 mm äußerem und 50 mm innerem Durchmesser, die durch die Zuleitungskabel tragende Kupferschellen enge an das obere und untere Ende eines lotrechten Kohlerohres, das den Heizkörper bildet, angepreßt werden. Das Rohr ist 170 mm hoch. Die am oberen Ende des Heizrohres befindliche Kupferscheibe besitzt eine Leiste, weil sonst bei der Erwärmung die sich weniger stark ausdehnende Kohleplatte durchfallen würde. Alle Kohlebestandteile liefert billig die Firma Schiff & Co. in Schwechat bei Wien. Um zu große Wärmeausstrahlung und zu lebhaften Luftaustausch zu verhindern, ist das Heizrohr noch von einem etwa 50 mm abstehenden Mantel umgeben, der aus 10 mm hohen Halbringen aus feuerfester Schamotte aufgebaut wird. Der Raum zwischen Rohr und Schamottemantel bleibt am besten frei, da jede billigere Füllmasse entweder zum Schmelzen käme oder elektrisch leitend würde.

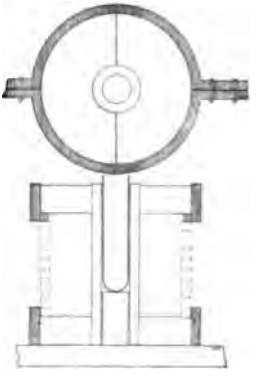


Fig. 15

Bevor man einen Schmelzversuch beginnt, müssen alle Fugen mit einem Brei aus reinstem Graphit und Wasser sehr sorgfältig ausgefüllt werden, da sich sonst Lichtbogen bilden, wodurch die Kohlebestandteile rasch abgenützt werden. Ist einmal das Heizrohr durchgebrannt, so ist dasselbe sofort durch ein neues zu ersetzen,

weil auch der Tiegel angegriffen und die Schmelze alsdann verunreinigt wird.

Um die Kohleplatten vor zu raschem Abbrand zu schützen, ist es zweckmäßig, sie an der Oberseite mit Graphitpulver zu bedecken. Dadurch wird die Kohle auch vor der Verunreinigung durch Karbide geschützt, die sich immer bilden, wenn die schmelzenden Oxyde mit derselben in Berührung kommen.

Der Ofen steht auf einem Block von Schamotte und wird, um den Luftzutritt zu verhindern, unten mit einem Damm aus Graphit umgeben. Ist die obere Platte stark abgebrannt, kann sie noch unten benützt werden, wodurch an Material gespart wird.

Die Heizrohre des Kohleofen werden mit einem Deckel aus Magnesia oder Graphit verschlossen.

Man kann das Heizrohr entweder selbst als Tiegel benützen, indem man es bis auf $^1/_3$ an Höhe mit Graphitpulver anfüllt, oder man bedient sich, wenn man nur kleinere Mengen zum Schmelzen bringen will, kleiner Tiegel aus Graphit, geschmolzener Magnesia oder Schamotte von ca. 40—50 ccm Inhalt.

Die Heizrohre sind entweder gleichmäßig 20 mm stark oder für höhere Temperaturen bis 40 mm von den beiden Enden weg auf die halbe Stärke abgedreht. Wenn die Stromquelle trotz dieser Widerstandserhöhung noch die höchsten Stromstärken liefern kann, wird auf diese Weise die erzeugte Wärmemenge im selben Maße wie der Widerstand wachsen. Der Widerstand des Ofen beträgt im kalten Zustande 0,1—0,2 Ohm, im heißen Zustande bei gleichmäßig starken Rohren, je nachdem die Fugen gut ausgefüllt sind, 0,02—0,05 Ohm und verzehrt der Ofen bis 21000 Watt (28,5 HP.). Bei 2000° ist der Widerstand nur mehr ein Zehntel des Anfangswertes.

Als Energiequelle haben sich Ströme von 14—30 Volt und 600 bis 1200 Ampere als günstig erwiesen; sie werden einem Transformator entnommen. Der Ofen eignet sich ganz besonders zur Herstellung hochschmelzender Silikate und können die Heizrohre bis zu Temperaturen von 1700° ohne weiteres fünf- bis sechsmal verwendet werden, wenn der Ofen nicht länger als 30 Minuten für einen Versuch beansprucht wird. Bei höheren Temperaturen als 1700° ist ein zeitweise öfterer Ersatz der Heizrohre unerläßlich.

Der Aufbau des Ofen ist sehr einfach, die Kupferschellen macht jeder Kupferschmied, die Kohlebestandteile erzeugt jede Fabrik für galvanische Kohlen, den Schamottemantel baut man sich selbst; das „Brennen" der Schamotte geschieht ebenfalls von selbst.

An Stelle der Kohlerohre können auch Rohre aus Silundum (Siliziumkarbid) benutzt werden, die einen mehrmal größeren Widerstand als Kohle besitzen.

In Kohleöfen ist innen eine reduzierende Atmosphäre vorhanden. Man wird hier deshalb nur solche Schmelzen erhitzen, bei denen die Reduktionswirkung eine derart geringe ist, daß eine Veränderung der Kristallisationsprodukte nicht zu befürchten ist, wie z. B. Kalksilikat, Magnesiumaluminiumsilikate usw. Die Untersuchung zahlreicher erstarrter Schmelzprodukte hat übrigens gezeigt, daß stets nur an den Randpartien der Schmelzkörper Reduktion eintritt. Am Rande kommt es häufig zur Bildung von Karbiden, die den mittleren Partien vollkommen fehlen. Durch Abschleifen mit der Karborundumscheibe können sie vom zentralen Teil leicht entfernt werden.

Man kann aber auch an den Randpartien die Reduktion hintanhalten, wenn man die Graphittiegel innen mit einer Magnesiaschutzschicht bestreicht, so daß ein unmittelbarer Kontakt zwischen Schmelze und Tiegelwandung fehlt.

Wenn der Kohleofen vertikal aufgestellt wird und die Heizgase von der äußeren Luft möglichst abgeschlossen werden, wird die Verbrennung der Kohle auf ein Minimum reduziert und es bildet sich nur wenig Kohlenoxyd. Thermoelektrische Messungen können im Kohleofen aber nicht ausgeführt werden.

Um eine indifferente Atmosphäre zu erhalten, kann man auch hier Stickstoff durch das Heizrohr schicken.

Der Betrieb des Kurzschlußofen erfordert einen Transformator. Die Fig. 16 zeigt das Schema des im mineralogischen Institut der Wiener Universität benutzten Transformators. Der vom Elektrizitätswerk gelieferte Primärstrom (110 V, 300 A) durchfließt die primäre Wickelung P, die nicht so wie in der Zeichnung neben, sondern innerhalb der sekundären liegt. Die sekundäre Wickelung S ist in neun Stufen geteilt, ihr Anfang ist mit der Stromschiene I, jedes Ende der einzelnen Stufen

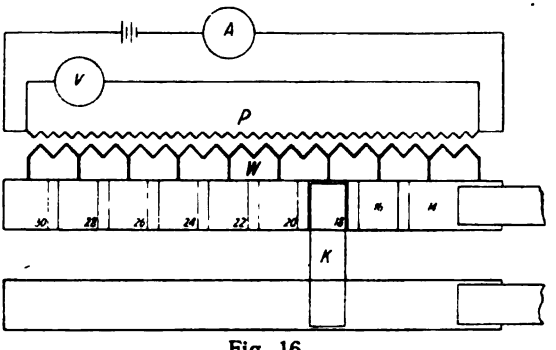


Fig. 16

mit je einer der voneinander isolierten Backen der Leitungsschiene II verbunden. Der Schleifkontakt K schließt den Strom. Die Wickelung ist derart, daß die Spannung des sekundären Stromes um je 2 V zwischen 14 V und 30 V geändert werden kann.

Für Schmelzoperationen bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogen verwenden wir einen Magnesitblock, dessen mittlerer Teil eine Oeffnung für die Tiegel und Rillen für die beiden Elektrodenkohlen besitzt; auf dem Magnesitblock sitzt ein Oberteil mit entsprechender Ausnehmung für den Tiegel. An Stelle des Magnesitblockes kann weder ein Kalk- noch Schamotteblock verwendet werden. Gebrannter Kalk ist zu empfindlich gegen die Luftfeuchtigkeit, und es bilden sich ebenso wie bei Verwendung von Schamotte viel leichter Karbide.

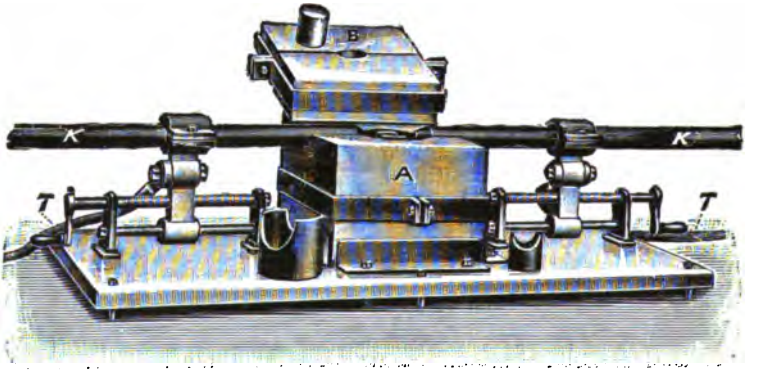


Fig. 17

Bei unserem Ofen (Fig. 17) belasten wir die als Elektroden dienenden Kohlenstäbe mit etwa 150 Ampere pro Quadratzentimeter. Man verwendet für wissenschaftliche Zwecke Homogenkohlen statt der stark verunreinigten Dochtkohlen.

Die Stromzuführung zu den Kohlen findet durch biegsame, isolierte Kupferkabel statt. Auch ganz dicke Kupferkabel können sehr biegsam sein, wenn sie aus ganz dünnen Kupferdrähten bestehen. Der Anschluß der Kabel an die Kohlenklemmen (Kabelschuhe) soll stets durch Verschraubung und nicht durch Verlötung geschehen, da die Kohlenstäbe schon nach kurzer Versuchsdauer so heiß werden, daß das Lot ausfließen würde; außerdem geht das Auswechseln der Kohlen viel rascher.

Zur Speisung der Lichtbogenöfen sind mindestens 50 Volt (Gleichstrom- oder Wechselstrom) nötig; ist etwas höhere Spannung vorhanden, so läßt sich der Lichtbogen etwas länger ausziehen.

Die Höchsttemperatur scheint sich an der positiven Kohlenspitze (Anode) zu befinden und 3600° C zu übersteigen.

Wichtig für bequemes Arbeiten ist eine stoß- und ruckfreie Regulierung der Elektroden, weil sonst der Lichtbogen leicht auslischt.

Beim Arbeiten mit dem Lichtbogenofen müssen die Augen und womöglich auch das Gesicht geschützt werden. Man verwendet zweckmäßig zwei hintereinander liegende Glasscheiben, am besten rot und grün oder rot und blau.

Als Tiegelmaterial dient Kohle, Graphit, Aluminium oder Magnesia.

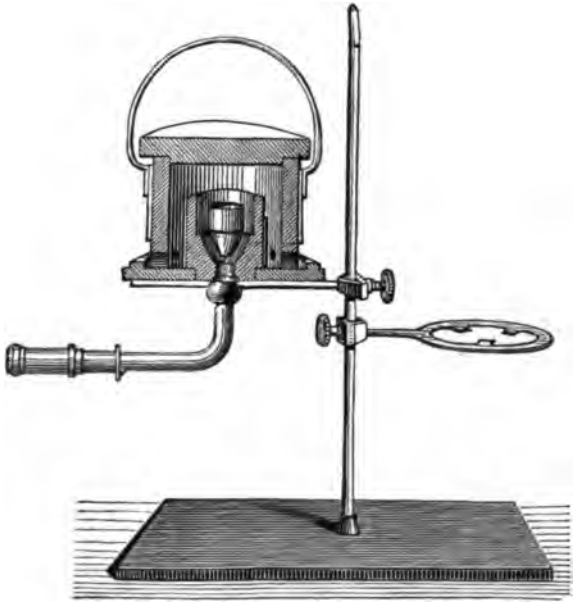


Fig. 18

Im Laboratorium steht ferner der von F. Fouqué und A. Michel Lévy bei ihren Versuchen benützte Leclercq-Fourquignon-ofen (Fig. 18) in Verwendung[1]). Die meisten Mineralsynthesen lassen sich in diesem vorzüglichen und dabei billigen Apparate ausführen, und durch einige Abänderungen, die wir auf Grund vieljähriger Praxis vornahmen, ist man in der Lage, bis zu Temperaturen von 1400° C

[1]) Der Ofen wird von der Firma Hugershoff, Leipzig, geliefert.

tagelang zu erhitzen, ohne daß der Ofen irgendwelchen Schaden erleidet.

Der Ofen besteht im wesentlichen aus zwei ineinandergestellten Schamotteringen, deren äußerer mit einem Mantel aus Eisenblech umgeben ist. Die beiden Ringe stehen auf einer durchlochten, etwa 2 cm starken Schamotteplatte und sind durch einen Deckel verschließbar. Der Deckel, ebenfalls aus Schamotte gefertigt, besitzt ein Diaphragma mit Schamottestöpsel für die Aufnahme von Thermoelementen und zur Anvisierung mit dem optischen Pyrometer.

Der innere Ring dient zur Aufnahme der Tiegel, die je nach der chemischen Zusammensetzung der zu erhitzenden Substanz aus Platin, Nickel (Nickel ist gegen Kohlenoxyd sehr empfindlich und oberhalb 1000° wird es von diesem Gase rasch angegriffen), Schamotte, unglasiertem Porzellan (Rosetiegel), Graphit, Magnesit oder gebrannter Magnesia bestehen. Sie fassen ca. 25 ccm Substanz und werden entweder durch eine Platinaufhängevorrichtung oder durch zwei halbkreisförmige Schamotteringe festgehalten. Beim Einsetzen der Tiegel ist darauf zu achten, daß der Tiegel nicht über den Rand der Schamotteringe herausragt und der Boden des Tiegels unmittelbar über dem blauen Flammenteil, d. i. ca. 1—1,5 cm über dem Nickelnetz, sich befinde, wodurch die Hitzewirkung der Flamme vollständig ausgenützt wird.

Vor kurzem haben wir die als Ofenboden dienende Schamotteplatte durch mehrere stark dimensionierte Asbestscheiben ersetzt, in deren Mitte sich eine kleine, leicht ersetzbare Scheibe desselben Materiales befindet. Die mittlere Scheibe schließt unmittelbar an den oberen Brennerrand und verhindert dadurch das Zurückschlagen der Flamme. An der Basis des inneren, den Tiegel enthaltenden Schamotteringes werden mittels Wasserglas drei Schamottewürfel befestigt, auf die der Tiegel so aufsitzt, daß er allseits von der Flamme umspült werden kann.

Als Heizvorrichtung verwenden wir einen mit Wasserkühlung und doppeltem Luftgebläse versehenen Gasbrenner, System Méker (Fig. 19).

Mit dem in Pfeifenform gebauten Mékerbrenner der Firma P. F. Dujardin in Düsseldorf kann bei Anwendung von Druckluft selbst bei stundenlangem Betrieb eine Maximaltemperatur von 1400° C nahezu konstant eingehalten werden. Wenn der Druck der Wassersäule 40—50 mm beträgt, kann man auch 1500° C erreichen. Man muß darauf achten, daß der Brenner genügend Gaszufuhr erhält.

Trifft dies nicht zu, so kann der Brenner aus zwei Zuleitungen mittels eines V-Rohres gespeist werden, dessen Hauptrohr mit dem Brenner verbunden ist. Ist das Luftquantum im Verhältnis zum Gasquantum zu groß, so wird die Flamme fast unsichtbar; man muß dann mehr Gas zuführen.

Fig. 19

Von Zeit zu Zeit wird es notwendig sein, eine neue Ersatzkappe auf die Brenneröffnung aufzusetzen.

Der große Vorteil des Ofen besteht darin, daß man durch Regulierung der Luftzufuhr vermittels des Hahnes beliebig langsam abkühlen kann; freilich erfordert die Einhaltung der von dem chemischen Charakter der Substanz abhängigen Kristallisationstemperatur eine gewisse Uebung und Fertigkeit, die sich erst mit der Zeit aneignen läßt.

Ein zweiter im Institut aufgestellter Gasofen ist von G. Méker konstruiert und für größere Substanzmengen verwendbar (Fig. 20). Der Ofen besteht aus einem mit Eisenblech umkleideten Zylinder aus feuerfester Masse, in der der Tiegel auf einem Untersatz Platz findet. Dieser Untersatz ist mit einer zylindrischen Rinne versehen, in welcher sich im Falle eines Bruches des Tiegels die flüssige Masse sammelt. Der Ofen wird durch den mit einem Loch versehenen Deckel geschlossen. Der Brenner ist an dem unteren Teile des Ofen so angebracht, daß die durch den Nickelrost entweichende Flamme tangential

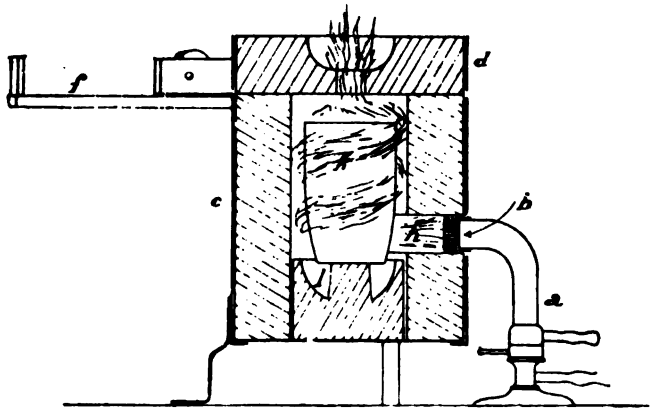


Fig. 20

zu dem inneren Raume eintritt. Anstatt den Tiegel direkt zu treffen und denselben nur in einem Punkte stark zu erhitzen, dreht sich die Flamme vielmehr mit großer Geschwindigkeit um den Tiegel herum und steigt spiralförmig, bis sie durch die Deckelöffnung entweicht. Durch das Loch springt nur eine sehr kurze Flamme, so daß man die zur Bestimmung der Temperatur nötigen Thermoelemente durch diese Oeffnung gehen lassen darf. Bei 500 g Luftdruck pro Quadratzentimeter und einem Gasverbrauch von 3000 Liter können beispielsweise 1850 g Nickel in 50 Minuten niedergeschmolzen werden. Die Luftpumpe mit elektrischem Antrieb bedarf für ca. 1300 Touren pro Minute (220 Volt Gleichstrom) 0,5 HP. Die praktisch erreichbare Temperatur des Ofens ist ca. 1500°. Die von P. F. Dujardin angegebene Temperatur von 1700° wird nur ganz ausnahmsweise erreicht.

Zur Inbetriebsetzung wird der Luftregulierungshahn geschlossen, der Deckel in die seitliche Stellung geschoben, ein brennendes Streichholz an den Rand des Ofen gelegt und, ohne Druckluft zuzulassen, der Gashahn aufgedreht. Das Gas entzündet sich und brennt am Umfange des Tiegels. Man läßt etwas Druckluft hinzu, indem man dabei gleichzeitig den Gashahn ein wenig zudreht. Die Flamme ändert ihre Farbe, fällt mit einem leichten Knalle in das Innere des Ofen und nimmt eine drehende Bewegung an, worauf man den Deckel an seinen Platz zurückschiebt. Alsdann wird allmählich stärker geblasen und gleichzeitig der Gashahn voll geöffnet. Die endgültige Regulierung geschieht durch den Ring am Fuße des Brenners, welcher allmählich geöffnet wird, bis nur eine ganz kurze

Fig. 21

Flamme durch das Loch entweicht. Theoretisch soll überhaupt keine Flamme aus dem Ofen herausschlagen; man läuft indes in diesem Falle Gefahr, daß die Flamme in den Brenner zurückschlägt, was unbedingt vermieden werden muß. Sollte trotzdem zufällig durch unvorsichtiges zu schnelles und zu weites Aufdrehen des Regulierungsringes die Flamme zurückschlagen, so muß das Gas sofort abgesperrt werden, da sonst der Brenner zerstört oder mindestens stark beschädigt wird. Ist der Ofen in Betrieb, so darf man nur ein regelmäßiges Brummen des Brenners, auf keinen Fall jedoch ein scharfes Pfeifen vernehmen. Trifft letzteres zu, so ist dies ein Beweis, daß Luft im Uebermaß eintritt, wobei die Flamme leicht zurückschlagen kann; der Ring ist alsdann soweit zuzumachen, bis das Pfeifen aufhört [1]).

Neuerdings sind auch Oefen für die Erhitzung im Vakuum von H. v. Wartenberg, O. Ruff[2]) und E. T. Allen[3]) und Mitarbeitern und unter Druck von H. E. Boeke[4]) konstruiert worden.

---

[1]) P. F. Dujardin, Gasbrenner und Gasöfen für hohe Temperaturen (Düsseldorf 1911).

[2]) O. Ruff, Oesterr. Chem.-Ztg. 20 (1911), und A. Stähler, loc. cit.

[3]) E. T. Allen und Mitarbeiter, Zeitschr. f. anorg. Chem. **76**, 244 (1912).

[4]) H. E. Boeke, N. J. f. Min., Geol. u. Pal. **1**, 91 (1912).

In den meisten Druckapparaten läßt sich die Temperatur nicht über 550° steigern, da infolge der Erweichung des Eisens die Widerstandsfähigkeit schon zu gering ist. Bei höheren Temperaturen muß die Heizvorrichtung im Inneren des Rohres angebracht werden, so daß der Stahlmantel und die Schrauben nur mäßig heiß werden und von ihrer Festigkeit nichts einbüßen. Dies läßt sich am besten durch eine Platinspirale ausführen, die im Inneren des Ofen angebracht ist.

Von C. Oetling und neuerdings von H. E. Boeke sind Drucköfen für mineralogische Zwecke konstruiert worden, von denen der letztere sich als besonders brauchbar erwiesen zu haben scheint und hier erwähnt werden soll. Das Prinzip besteht darin, daß der Druck in einem kalt bleibenden Behälter hergestellt und innerhalb dieses Behälters durch einen kleinen elektrischen Ofen die erforderliche Temperatur erzeugt wird. Der Druck kann manometrisch gemessen werden, während die Temperatur durch ein druckfest isoliert eingeführtes Thermoelement bestimmt wird. Ein beliebiger CO_2-Druck bis zur oberen Grenze von 150 Atmosphären wird hergestellt durch Verbindung der Vorrichtung mit einem Zylinder flüssiger CO_2. Diese hat bei Zimmertemperaturen einen Druck von rund 50 Atmosphären, höhere Drucke werden erreicht durch Uebergießen des in einem Blechmantel stehenden Zylinders mit heißem Wasser. Die CO_2-Flaschen des Handels sind auf 190 Atmosphären geprüft, weshalb der Druck höchstens bis auf 180 Atmosphären gesteigert werden darf. Eine Dissoziation der CO_2 zu CO und O ist nicht zu befürchten, weil der gespaltene Teil der CO_2 bei 10 Atmosphären und 1500° nur 0,2 Proz. beträgt. Höherer Druck und niedrigere Temperatur verkleinert diese Zahl noch.

Die Bombe hat 12 cm inneren Durchmesser und ist aus Gußstahl hergestellt. Die Wandstärke beträgt 1,5 cm. Die druckfeste Isolierung für die Stromleitung und die Thermoelemente befindet sich außerhalb der Bombe, wo nur eine wenig erhöhte Temperatur herrscht. Der Bombenverschluß wird mittels eines Bleiringes bewerkstelligt.

Die Druckmessung geschieht mittels eines Bourdon-Manometers bis 200 kg/qcm. Mit diesem Ofen können Bestimmungen bis 1600° C ausgeführt werden. Auch ein Mikroskopgasofen für Erhitzung unter Druck wurde von H. E. Boeke konstruiert. Mit dem Ofen soll bei einer Temperatur von 1000° ein Druck von 40 Atmosphären erreichbar sein.

E. T. Allen und Mitarbeiter[1]) benützen als Vakuumofen ein glasiertes, an einem Ende geschlossenes Porzellanrohr (A) von 50 cm Länge. Das offene Ende ist mit einem durchbohrten Messingstopfen D versehen, durch den das Porzellanrohr B hindurchgeht, das die Aufgabe hat, das Thermoelement E vor der Einwirkung der geschmolzenen Substanz zu schützen. Der Stopfen D hat auch ein seitliches Messingrohr, das die Verbindung mit der Pumpe herstellt. Rohr und Stopfen sind durch Khotinskizement luftdicht gekittet.

Auch das Rohr B wird durch Eindichten eines kleinen Glasstopfen verschlossen; das Rohr trägt bei O eine kleine Bohrung, so daß die ganze Luft aus dem Apparat durch die Pumpe entfernt werden kann. Der ganze Apparat hängt in einem Ring aus schwerschmelzbarem Material und wird durch einen Widerstandsofen erhitzt, nachdem die Luft durch die Oelpumpe entfernt ist (Fig. 22).

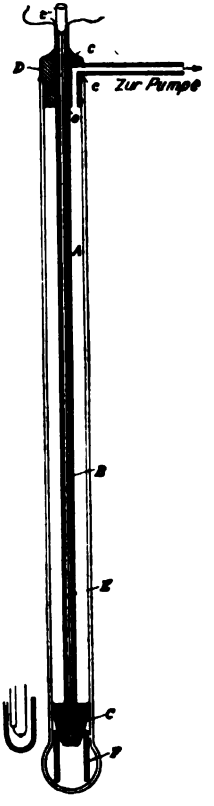


Fig. 22

3. Kapitel.

Die Herstellung der Kristallisationsprodukte.

Die Synthesen aus dem Schmelzflusse geschehen mit oder ohne Zusatz von Schmelzmitteln (Katalysatoren). Durch Anwendung der Katalysatoren (Wolframsäure, Molybdänsäure, Kohlensäure, Wasser, Chlor- und Fluorverbindungen, Lithiumkarbonate usw.) wird die Kristallisationsgeschwindigkeit vergrößert. Der Einfluß der Katalysatoren ist manchmal so bedeutend, daß schon unmeßbar kleine Mengen des Katalysators hinreichen, um die Kristallisationsgeschwindigkeit oder den Eintritt bestimmter Reaktionen um ein Vielfaches zu erhöhen. Dabei handelt es sich sowohl um quantitative als auch um qualitative Unterschiede, d. h. bei

[1]) E. T. Allen u. Mitarbeiter, Zeitschr. f. anorg. Chem. **76**, 244 (1912).

gewissen Mineralien würde die Kristallisation ohne Intervention eines Katalysators überhaupt nicht eintreten (Quarz, Albit). Der Katalysator nimmt wohl meist an der Reaktion teil, erscheint aber nicht im fertigen Mineral, oder der Katalysator wirkt durch das Auftreten einer Zwischenreaktion wie beim Topas.

Die Wirkung des Katalysators kann neben einer physikalischen (Schmelzpunkterniedrigung) auch eine rein chemische sein, dann aber ist ein größerer Zusatz notwendig.

Bei wieder anderen Mineralien würde die Kristallisation zwar eintreten, aber sie würde ohne Intervention des Katalysators unmeßbar langsam verlaufen.

Das Präparat, an dem thermische Messungen ausgeführt werden sollen, muß vorerst synthetisch hergestellt und auf seine Identität und Reinheit geprüft werden.

Das Gemenge, das durch den Schmelzfluß zu einem Mineral werden soll, enthält meist auch Kohlensäure und Wasser, die vorerst ausgetrieben werden müssen, was je nach der Schmelzbarkeit im Fourquignon-, elektrischen Widerstands- oder Kohleofen erfolgen kann.

Durch entsprechend langsame Abkühlung erhält man ein mehr oder weniger kristallisiertes Produkt, das nun volumenbeständig bleibt und das vorerst unter dem Polarisationsmikroskop geprüft wird.

Zu diesem Zweck genügt es, aus dem Material, das später zur thermischen Analyse verwendet werden soll, ein Pulverpräparat herzustellen und auf einem Objektträger in eine Flüssigkeit von dem Brechungsquotienten einzubetten, der für die betreffende Substanz charakteristisch ist. Beimengungen von Glas und sonstige Inhomogenität lassen sich nach diesem Verfahren leicht feststellen. Die konoskopische Prüfung wird an nicht zu kleinen Kristallsplittern ausgeführt, deren Teilchengröße durch das 1-mm-Maschensieb gegeben ist. Bei Substanzen, die während des Erhitzens (insbesondere im Kohleofen) verflüchtigen ($MnCO_3$, Li_2CO_3, Na_2CO_3 u. a.), wird der thermischen Analyse auch eine chemische Untersuchung vorangehen müssen.

Erst wenn man sich in allem überzeugt hat, daß das Silikat, das man herstellen wollte, homogen, frei von Glas und verunreinigenden Beimengungen auskristallisiert ist, darf man es der thermischen Untersuchung zuführen.

Die künstlichen Kristallisationsprodukte können entweder aus chemisch reinem Material oder aus natürlichen Mineralien

hergestellt werden. Besonders dort, wo es auf eine genaue thermische Untersuchung der kristallisierten Schmelzen ankommt, müssen schon geringe Verunreinigungen berücksichtigt werden.

Gewisse Autoren sind der Meinung, daß man zur Ermittlung der bei der Gesteinsbildung statthabenden Gesetzmäßigkeiten nur chemisch reines Material verwenden dürfe und daß natürliche Mineralien als „unrein" auszuschalten seien. Soweit es sich um rein theoretische Gleichgewichtsfragen handelt, ist dieser Standpunkt gewiß richtig, aber man darf nicht vergessen, daß es auch Aufgabe des Laboratoriums ist, die Vorgänge, wie sie sich bei der Erstarrung natürlicher Magmen abgespielt haben, zu studieren, weshalb neben analysenreinem Material auch natürliche, Beimengungen enthaltende Mineralien zur Untersuchung herangezogen werden müssen.

Nach der van't Hoff'schen Formel $\Delta = \frac{0{,}02\,t^2}{Q}$ müssen Verunreinigungen der Schmelze eine Erniedrigung des Schmelz- und Erstarrungspunktes verursachen; bei hoher Temperatur ist der Einfluß der Beimengungen doppelt so groß. So hat White gefunden, daß 0,1 Proz. Flußspat den Schmelzpunkt des Diopsids um 1,3° erniedrigt und den Anfang des Schmelzens um 50° C herabdrückt, indem die Neigung der Erhitzungskurve abnormal vergrößert wird. Zusatz von 1 Proz. fremder Substanz kann bei Silikaten eine Ausbreitung der Schmelzerscheinung über ein Intervall von 150° zur Folge haben.

Stellt man künstliche Mineralien her, so ist darauf zu achten, daß die zur Verwendung kommenden Chemikalien wirklich chemisch rein sind, weshalb am besten Chemikalien mit Garantieschein benützt werden.

Folgende Tabelle enthält einen Ueberblick über die wichtigsten im Laboratorium zur Verwendung gelangenden Reagentien:

1. Kaliumkarbonat zur Analyse von Kahlbaum
2. Natriumkarbonat zur Analyse von Kahlbaum
3. Kalziumkarbonat gefällt „zur Analyse"
4. Magnesiumkarbonat krist.[1])
5. Ferrokarbonat in Form von Siderit
6. Ferrikarbonat (Oxyd) von Kahlbaum
7. Aluminiumoxyd von Kahlbaum †
8. Kieselsäureanhydrid von Kahlbaum.

[1]) Enthält Wasser.

Die Berechnung erfolgt fast stets in Molekülprozenten (Anzahl Moleküle auf 100 Moleküle des Gemisches).

Hat man sich ein einzelnes Mineral herzustellen, so berechnet man das Molekulargewicht und schmilzt die Einzelbestandteile in den molekülprozentischen Mengen zusammen.

Bei binären oder ternären Mineralgemischen ist darauf zu achten, daß verschiedene Resultate erlangt werden, wenn man die Komponenten jede für sich herstellt und die fertigen Kristallisationsprodukte zusammenschmilzt, oder wenn man das Gesamtgemisch der Einzeloxyde und -karbonate in den für den betreffenden Anteil der Komponenten berechneten prozentischen Mengen kristallisieren läßt.

Das Endprodukt ist ein anderes, wenn man z. B. zu kristallisiertem synthetischen Diopsid 10 Proz. des Diopsidgewichtes Tonerde hinzufügt, oder wenn man die Diopsidmischung mit 10 Proz. Tonerde zusammenschmilzt. In letzterem Falle verbindet sich ein Teil der Tonerde, besonders bei Temperaturen von 1500—1600°, sehr schnell mit Kalk und Magnesia zu Kalkaluminat und Spinell, während im ersteren Falle tonerdehaltige Diopside entstehen. Der kristallisierte Diopsid wird langsamer aufgespalten als das von vornherein labilere Diopsidgemisch.

Die Umrechnung der Atom-(Molekül-)Prozente in Gewichtsprozente und umgekehrt läßt sich durch eine graphische Methode von M. v. Pirani[1]) sehr vereinfachen:

Auf eine horizontale Linie A B werden die Molekülprozente beispielsweise von 10 Mg- und Cu-Legierungen aufgetragen. Für eine dieser Legierungen z. B. 50 Mol.-Proz. Cu . 50 Mol.-Proz. Mg rechnet man die Gewichtsprozente Kupfer und Magnesium nach dem Schema:

$$50 . 63 . 57 \text{ (Mol.-Gew. Cu)} = 3178{,}5$$
$$50 . 24 . 32 \text{ (Mol.-Gew. Mg)} = 1216{,}0$$
$$4394{,}5$$
$$4394 : 1216 = 100 : x$$
$$x = 27{,}5$$

Die Zahl 27,5 gibt die Gewichtsprozente Mg an und wird auf eine bei A unter einem beliebigen Winkel zu errichtende, in zehn gleiche Teile geteilte gerade Linie AC von gleicher Länge wie A B eingetragen (Fig. 23).

[1]) M. v. Pirani, Intern. Zeitschr. f. Metallographie 4, 4 (1913).

Nach Verbinden der Punkte D und E, deren Lage bekannt ist, und C mit B ziehen wir vom Schnittpunkt F aus Gerade durch die Teilstriche der Horizontalen bis an die Gerade A C und können an derselben jetzt ohne weiteres und ohne Rechnung die Konzentrationen in Gewichtsprozenten ablesen, wenn wir einen Millimetermaßstab anlegen.

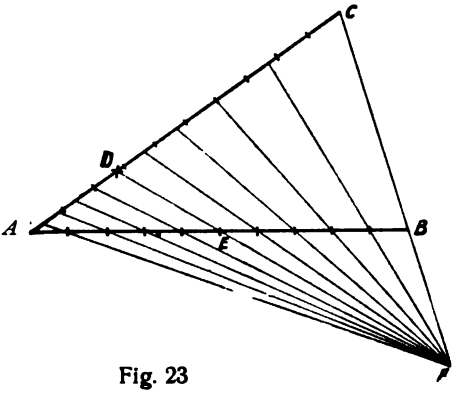


Fig. 23

Es ist zweckmäßig, sich für eine Anzahl von häufig gebrauchten Mineralien und Mineralgemischen derartige Diagramme anzufertigen.

Die Umrechnung von Gewichtsprozenten in Atom- (Molekül-) Prozente läßt sich auch nach folgender Gleichung durchführen:

$$q_1 = \frac{100\, p_1 A_2}{p_1 A_1 + p_2 A_2}$$

wobei p_1, p_2 Gewichtsprozente, A_1 und A_2 Atom- bzw. Molekulargewichte darstellen.

Für ternäre Systeme gilt:

$$q_1 = \frac{100\, p_1 A_2 A_3}{p_1 A_2 A_3 + p_2 A_1 A_3 + p_3 A_1 A_2}$$

Die graphische Darstellung ternärer Systeme erfolgt am einfachsten nach der B. Roozeboom'schen Methode: In einem gleichseitigen Dreieck wird die eine Seite gleich 1 oder 100 gesetzt. Die Summe der relativen Mengen der drei Komponenten wird daher durch die Länge einer Seite des Dreieckes dargestellt. Die Zusammensetzung eines ternären Gemisches erhält man dadurch, daß man nicht den senkrechten Abstand eines Punktes P von den drei Seiten des Dreieckes bestimmt (Methode von Gibbs), sondern den Abstand in der Richtung parallel zu den Seiten des Dreieckes (Fig. 24). Umgekehrt, um ein Gemisch darzustellen, das von den Komponenten A, B, C, beziehungsweise a, b, c Teile enthält, wird zunächst eine Seite

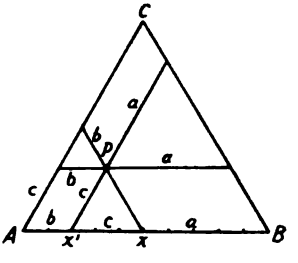


Fig. 24

des Dreieckes, z. B. AB, in 10 oder 100 Teile geteilt. Dann wird ein Teil $Bx = a$ aufgetragen, der die Menge von A vorstellt, ebenso ein Teil $Ax' = b$, der die Menge von B vorstellt. Die Strecke $xx' = c$ stellt dann die Menge von C vor.

Von x und x' werden Linien parallel zu den Seiten des Dreieckes gezogen, und der Durchschnittspunkt P stellt die Zusammensetzung des ternären Gemisches dar, weil, wie aus der Figur ersichtlich ist, die Abstände des Punktes P von den Seiten des Dreieckes, parallel zu den Seiten gemessen, gleich a, b, c sind. Aus der Teilung der Seite AB ist zu ersehen, daß z. B. der Punkt P in dieser Figur ein Gemisch von 50 Teilen A, 20 Teilen B und 30 Teilen C darstellt[1]).

Die Silikatgemische müssen vor dem Erhitzen gründlich gemischt werden; da die Diffusion selbst auch in dünnflüssigen Schmelzen wegen der großen Viskosität der aufeinander reagierenden Stoffe nur langsam erfolgt, so wird erst nach mehrmaligem Erhitzen eine homogene Verteilung der das Silikat zusammensetzenden Mischung erfolgen; man wird nach der ersten Abkühlung das Produkt nochmals aufschmelzen, die Schmelze mit einem Graphit- oder besser mit einem starken Platinstift mehrere Male wenden und dann erst zur Abkühlung schreiten.

Bei leichtflüchtigen Substanzen, wie z. B. Lithium- oder Fluorverbindungen, wird man auch darauf zu achten haben, daß der Schmelzpunkt nicht wesentlich überschritten wird, weil sonst zuviel Material verflüchtigt.

Die zu schmelzende Substanz wird je nach dem Versuchszweck in Portionen von wenigen bis 50 g in Tiegel aus Platin, Marquardt'scher Masse, Hartporzellan, geschmolzener Magnesia, Kaolin, Schamotte oder Graphit gebracht. Tiegel aus Veitscher Magnesit haben sich nicht praktisch erwiesen, weil sie von den kieselsäurehaltigen Schmelzen rasch angegriffen werden und die Heizspirale zerstören; enthalten sie basische Schmelzen, so vertragen sie eine Temperatursteigerung bis zu 1600°. In denjenigen Fällen, wo die Reaktionsfähigkeit der Schmelzen eine Zerstörung der Tiegelwandung und dadurch des Heizrohres befürchten läßt, ist es zweckmäßig, die kleineren Kohletiegel in größere Marquardt'sche Gefäße zu stellen und den Raum zwischen äußerer und innerer Tiegelwandung mit Graphitpulver auszufüllen. Die erreichbare Maximaltemperatur wird dadurch nur unwesentlich herabgedrückt.

---

[1]) A. Findlay, Einführung in die Phasenlehre (Leipzig 1907), 148.

Wir verwenden häufig Schmelzgefäße aus Marquardt'scher Masse (unglasiertes, schwerst schmelzbares Porzellan S. 20) von 12 cm Höhe und einem inneren Durchmesser von 2 cm. Die Wandstärke beträgt nur 2 mm. Bei Temperaturen über 1600° beginnen sie ebenso wie die Porzellangefäße zu erweichen, daher benützt man bei so hohen Temperaturen Schmelztiegel aus gebrannter Magnesia der Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin oder Graphittiegel. Ihre Länge und ihr innerer Durchmesser sind dieselben wie die der Marquardt'schen Röhren, nur besitzen sie eine etwas größere Wandstärke, ca. 2,5 mm, weshalb die Röhren als Schutzröhrenmaterial für Thermoelemente nicht zu verwenden sind, da bei genügender Haltbarkeit die Wandung zu stark dimensioniert ist.

Stark basische und sehr kieselsäurereiche Substanzen dürfen nicht in Kaolintiegeln erhitzt werden, weil schon bei den niederen Temperaturen des Fourquignonofen die Tiegelmasse in Lösung geht und die Schmelze sich durch den Tiegelboden frißt.

Für basische Substanzen können auch Silundumtiegel verwendet werden. Für eisenhaltige Silikate verwenden wir Tiegel aus Pariser Schamotte Nr. 0 und Nr. 1.

Die Pulver werden zuerst in einer großen Reibschale, dann mehrere Male in einem großmaschigen und schließlich in einem feinmaschigen Siebe gemengt (Kieselsäureanhydrid verstäubt leicht!) und im Fourquignonofen oder im Kohleofen rasch geschmolzen. Das langsame Erhitzen erweist sich weniger vorteilhaft, da nach dem Entweichen der Kohlensäure und des Wassers (z. B. aus $MgCO_3.3H_2O$) ein Sinterungsprozeß eintritt, in welchem die Pulver, ohne „flüssig" zu werden, lange verbleiben.

Die Substanz wird bei Verwendung des Kohleofen mit wenig Wasser in kleine Kügelchen von etwa 1 cm Durchmesser geformt, getrocknet und mittels des Nickellöffels so lange nachgefüllt, bis der Tiegel vollständig gefüllt ist. Nach Bedeckung des Tiegel mit der Graphitplatte wird der Strom eingeschaltet; während des Schmelzens ist es notwendig, auf die Graphitplatte einen steten Druck auszuüben, weil infolge der entweichenden Gase die Masse im Tiegel emporgehoben und — namentlich bei zu raschem Erhitzen — aus dem Ofen geschleudert werden kann, wodurch neben oft recht empfindlichem Substanzverlust auch eine Verunreinigung des Ofen erfolgt. Ist die Masse eingesunken und weich geworden, wovon man sich am besten mit Hilfe eines starken Platinstiftes oder Kohlestabes überzeugt, so wird für wenige Minuten ausgeschaltet, von neuem

nachgefüllt und das soeben beschriebene Verfahren wiederholt. Auf diese Weise können in 20—30 Minuten ca. 60—100 g Material vollständig niedergeschmolzen werden. Vor Oxydation schützt man die Oberfläche der Schmelzen durch Bedecken mit Holzkohle oder Bariumchlorid.

Im Kohleofen kristallisieren sehr gut besonders die tonerdefreien Silikate wie Bronzit, Enstatit, Hypersthen, Diopsid, α-Kalksilikat, Kalkolivin, Fayalit, Rhodonit, Magnesiaolivin u. a. Von den tonerdehaltigen die Lithiumaluminiumsilikate und die anorthitreicheren Feldspäte, ferner Mejonit und Nephelin, während die meisten übrigen zum Teile glasig erstarren.

Bei eisenhaltigen Mischungen sinkt sehr leicht ein Teil des Eisensalzes auf den Tiegelboden und scheidet sich hier als metallisches Eisen wegen der Reduktion durch die Kohle aus. Stark eisenhaltige Minerale sollen daher besser in kleinen Schamottetiegeln erhitzt werden.

Es ist notwendig, die chemischen Gemenge möglichst lange Zeit nahe unterhalb des Schmelzpunktes, also im viskosen Zustande, zu erhitzen. Um die Kristallisation zu beschleunigen und die Unterkühlung hintanzuhalten, wird die Masse, wenn man im Gasofen arbeitet, mit einem Platinstift von 1,5 cm Stärke mehrere Male vollständig umgedreht, wobei darauf geachtet werden muß, daß der Boden des Tiegels durch zu starkes Drücken nicht durchbricht. Nach etwa einer Stunde wird die Temperatur so weit reguliert, daß die oberste Schicht der Schmelze bei schärferem Eindrücken des Platinspatels sich gerade noch zäh anfühlt.

Bei einiger Uebung gelingt es meist schon nach kurzer Zeit, den Temperaturpunkt ausfindig zu machen, bei dem sich die unteren Partien der Schmelze in dem der Bildung von Kristallen günstigsten Zustande befinden und nun gilt es darauf zu achten, daß diese Temperatur möglichst lange konstant gehalten wird. Unsere Anlage ist derart eingerichtet, daß sie eine ununterbrochene Erhitzung von zwölf Stunden bis mehreren Tagen gestattet. War die Temperatur genügend lange Zeit im Kristallisationsintervall konstant gehalten worden, so wird durch Regulierung der Luftzufuhr von je zwei zu zwei Stunden langsam abgekühlt; ist die Schmelze erstarrt, so wird noch einige Zeit mit der leuchtenden Flamme erhitzt und dann die Gaszufuhr vollständig geschlossen.

In einzelnen Fällen ist es zweckmäßig, die Masse vorher in einem größeren Platintiegel zu einem klaren Glase zu schmelzen, hierauf rasch abzukühlen, feinst zu pulvern und nun im Ofen von neuem zu erhitzen und kristallisieren zu lassen.

Die Tiegel müssen, bevor sie in den elektrischen Ofen kommen, mit der Substanz angefüllt werden, weil durch das Füllen im Ofen selbst, namentlich dann, wenn der Strom bereits durch die Platinfolie geht, leicht Material verstäubt, wodurch das Heizrohr und die Platinspirale beschädigt werden können. Auch muß aus diesem Grunde die äußere Tiegelwandung frei von Staubteilchen sein. Ist man dennoch einmal gezwungen, während des Versuches Substanz nachzufüllen, so hebe man nach Entfernung des Thermoelementes und der das Heizrohr bedeckenden Asbest-, Schamotte- oder Glimmer-Diaphragmen mit der Zange den Tiegel bis an den oberen Rand des Ofen und fülle jetzt die schon vorher erhitzte Substanz nach. Ein Stäuben in das Heizrohr selbst wird dadurch gänzlich vermieden.

Sehr ungünstig wird die Kristallbildung beeinflußt, wenn der Abkühlungsprozeß ein- oder mehrere Male unterbrochen wird. Es gelingt dann meist nicht mehr, das für die Kristallisation geeignete Temperaturintervall ausfindig zu machen und die schon gebildeten Kristalle werden zum Teil wieder aufgelöst oder stark korrodiert.

Die Dünnschliffe sind derart aus den Schmelzpräparaten herzustellen, daß möglichst der ganze Kristallisationsraum, Zentrum wie Peripherie, übersehen werden kann. Es ist der Tiegel der Länge nach zu durchschneiden und eine möglichst glasfreie Partie des Tiegelinhaltes für den Dünnschliff auszuwählen.

4. Kapitel.

Die Messung hoher Temperaturen.

Die Temperaturmessungen bis zu 1600° C werden mit Hilfe von Thermoelementen ausgeführt. Am meisten und im Institute C. Doelter allein in Verwendung steht das Platin-Platinrhodiumthermoelement, dessen einer Draht aus Platin, dessen anderer aus einer zehnprozentigen Rhodium-Platinlegierung besteht.

Das Pyrometer beruht auf der Erscheinung der Thermoelektrizität. Wird die eine Lötstelle des Platin-Platinrhodiumthermoelementes er-

hitzt, so entsteht ein schwacher elektrischer Strom, dessen Stärke für ein gegebenes Metallpaar von der Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen abhängig ist. Die Temperatur der erhitzten Lötstelle kann demnach gemessen werden, wenn die Stärke des Thermostromes für eine Reihe von Temperaturen festgestellt ist.

Die Genauigkeit der Eichung der Platin-Platinrhodiumthermoelemente von W. C. Heraeus beträgt + 5° bei 1000°. Im Gegensatz zur Platiniridiumlegierung bleibt die Platin-Platinrhodiumlegierung auch bei 1600° jahrelang unverändert, selbst dann, wenn der Draht durch äußere Einflüsse brüchig geworden ist.

Der aus Platinrhodium bestehende Teil des Drahtes stellt den positiven Pol des Thermoelementes dar und ist daran zu erkennen, daß er sich zwischen den Fingern beträchtlich steifer anfühlt als der andere, den negativen Pol darstellende Draht aus reinem Platin. Da die elektromotorische Kraft nahezu proportional ist dem Temperaturunterschied zwischen der heißen und kalten Lötstelle, so kann eine Temperaturmessung vorgenommen werden.

Platiniridiumdrähte reichen in ihrem Meßbereich zwar bis zu Temperaturen von 2000°, doch ist die Beständigkeit wegen der sehr viel größeren Flüchtigkeit des Iridiums bei hohen Temperaturen eine viel geringere, und aus diesem Grunde sind die Platin-Platinrhodiumelemente in der Praxis vorzuziehen.

Die Thermoelemente liefert die Firma W. C. Heraeus in verschiedener Stärke und Länge. Wir verwenden für die Messungen Thermoelemente von 80 cm Länge und 0,49 mm Stärke, für den kleinen bis 1600° heizbaren Ofen des Heizmikroskopes genügen Thermoelemente von 30—40 cm Länge und 0,20 mm Stärke, für den Gasofen des Heizmikroskopes reicht eine Stärke des Drahtes bis 0,20 mm hinlänglich aus.

Es ist nicht zweckmäßig, stärkere als die hier angegebenen Drähte zu verwenden, weil die Wärmeabfuhr der Drähte eine zu große wird. Die Drähte des Thermoelementes dürfen nicht reduzierenden Gasen (Flammengasen) ausgesetzt werden, weil das Platin durch diese, insbesondere bei Anwesenheit von Siliziumverbindungen angegriffen wird; siliziumhaltigen Dämpfen gegenüber ist das Platin sehr empfindlich. Ebenso wie Silizium wirken Phosphor-, Arsen- und Metalldämpfe. Gegen Metalldämpfe schützt man die Platindrähte durch Quarzgutkapillaren.

Im Fourquignonofen sind beide Drähte des Thermoelementes durch Porzellankapillaren vor den Flammengasen zu schützen; die

Platindrähte des Thermoelementes sollen aber womöglich überhaupt nicht in der Gasflamme erhitzt werden.

Bei dem Gebrauche der Thermoelemente hüte man sich vor öfterem Abbiegen und Knicken der Drähte, weil die mechanische Homogenität der Drähte verloren geht, wodurch die genaue Temperaturmessung schädlich beeinflussende Thermokräfte entstehen; am empfindlichsten sind hierbei die steiferen Platinlegierungen, die nicht abgebogen werden sollen.

Bei hoher Temperatur, wenn der Lötknopf des Thermoelementes ohne Anwendung eines Schutzrohres in die Schmelze eingesenkt wird, ist eine Beschmutzung des Thermoelementes unvermeidlich. Ist irgendeine Beschmutzung des Thermoelementes eingetreten, was insbesondere bei Metallschmelzen und den leichtflüssigen Li-, Mn-, Cr- und Fe-Silikaten erfolgen kann, so läßt sich das Thermoelement, ohne zu zerreißen, meist nicht mehr aus der Schmelze ziehen, weil es durch das verletzte Schutzrohr mit dem erstarrten Tiegelinhalt verschmolzen ist. Man wird nun nicht ohne weiteres die Drähte des Thermoelementes durchschneiden und die rein gebliebenen Teile wieder zusammenschmelzen; viel rationeller ist es, von neuem zu erhitzen und zu versuchen, ob das Thermoelement sich aus der flüssigen Schmelze ohne Widerstand entfernen läßt; meist erfolgt dies ohne Anstand. Die an der Lötstelle haften gebliebenen Teile der Schmelze lassen sich durch Schmelzen mit reinem Natriumkarbonat und nachheriger Behandlung mit dem Salzsäure-Fluorwasserstoffgemisch (siehe S. 17) entfernen. Sind die Drähte in der unmittelbaren Nähe des Lötknopfes rauh und brüchig geworden, so wird man diesen Teil des Thermoelementes abschneiden und eine neue Lötstelle erzeugen.

Gerissene Thermoelementdrähte können im Notfall auch durch sorgfältiges Ineinanderdrehen der Enden repariert werden; besser ist es aber, die Bruchstelle in einer kleinen Sauerstoffflamme zu verschmelzen.

Läßt sich das Thermoelement aus seiner Schmelze nur durch Trennen der beiden Drähte befreien oder war die Lötstelle derart beschmutzt, daß das Platin von der Schmelze angegriffen wurde, so entfernt man die alte Lötstelle mittels einer Beißzange und schweißt nun die beiden Enden der Drähte in einer kleinen Knallgasflamme wieder zusammen. Der Lötknopf muß möglichst klein sein. Anfängern ist es zu empfehlen, sich im Zusammenschmelzen von Platindrähten zu üben — man kann zu diesem Zwecke ältere, nicht mehr

im Gebrauch stehende Drähte von Thermoelementen benützen —, weil durch das oftmalige Abschmelzen neuer Drähte erfahrungsgemäß viel und kostbares Material verloren geht.

Durch langsames Einführen der in einem stumpfen Winkel aufeinanderstoßenden Drahtenden in die Flamme bis zum beginnenden Schmelzen und darauffolgendes ruhiges Herausnehmen gelingt das Zusammenschmelzen unschwer.

Sind die beiden Drähte zusammengeschmolzen, dann muß das Thermoelement zwecks Ausgleich der physikalischen Inhomogenitäten geglüht werden, was folgend geschieht: Die beiden freien Enden des Drahtes werden mittels zweier Nickelklemmen in der Luft frei aufgehängt und nun während der ersten zehn Minuten ein bis zu acht Ampere gesteigerter Strom durch das Thermoelement geschickt, der während der nun folgenden 20 Minuten bis zu 14 Ampere gesteigert werden kann. Ein so geglühter Draht wird nachher für ein- und dieselbe Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen fast an jeder Stelle dieselbe Thermokraft aufweisen. Die Drähte werden durch das Glühen weich und geschmeidig und lassen sich, ohne zu knicken, leicht zusammenrollen.

Zur Isolierung der Drähte des Thermoelementes verwenden wir Röhrchen aus unglasierter Marquardt'scher Masse von ca. 30—40 cm Länge, die zwecks leichterer Beweglichkeit des Thermoelementes in mehrere 10—12 cm lange Stücke gebrochen werden.

Senkt man das Thermoelement mit ungebrochener Kapillare ein, so kann es vorkommen, daß infolge von Elastizitätswirkungen des Drahtes die Lötstelle im Tiegel sich verschiebt und nicht genau zentrisch in der Schmelze sitzt. Das hat zur Folge, daß die Unabhängigkeit der Wärmeabsorption von der momentanen Erhitzungsgeschwindigkeit nicht exakt festgestellt werden kann. Die Kapillaren sollen auch nicht bis an die Lötstelle geschoben werden, sondern vor dem Lötknopf eine Strecke von etwa 2 cm freigelassen werden.

Das so montierte Thermoelement wird nun in ein möglichst dünnwandiges Schutzrohr gebracht, das aus Hartporzellan, Magnesia oder aus Marquardt'scher Masse besteht.

Als Abmessungen für die Schutzrohre empfehlen sich: Länge 300 mm, äußerer Durchmesser 6 mm, innerer Durchmesser 5 mm und flacher Boden.

Bei den meisten Silikatschmelzen wird man das Thermoelement ohne Gefahr besser ohne das Schutzrohr verwenden können, dadurch wird die Empfindlichkeit des Thermoelementes sehr viel mehr aus-

genützt, und selbst sehr kleine Temperaturänderungen werden kaum der Beobachtung entgehen. Bei Metallschmelzen oder Fe-, Cr-, Mn-Silikatschmelzen darf das Thermoelement nur mit dem Schutzrohr verwendet werden.

Die Schutzrohre können bei solchen Schmelzen, die Platin nicht angreifen, auch am unteren Ende offen sein. Stark basische Schmelzen greifen Platin und auch die Schutzrohre an; bei hoher Temperatur ist auch die Kieselsäure gefährlich, weil sie eine starke Säure wird, welche die basische Masse der Schutzrohre zerstört.

Man schützt die Schutzröhren nötigenfalls mit einem Ueberzug aus einem selbstverfertigten Teig von Graphit und gebrannter Magnesia oder auch mit Platinfolie und bezeichnet sich an der Außenwand des Rohres diejenige Stelle, bis zu welcher dasselbe in den Ofen einzusenken ist, damit das Thermoelement sich in der Mitte der Schmelze befindet und nicht etwa den Boden des Tiegels berührt. Manchmal erscheint es zweckmäßig, die Schutzrohre in alkoholische Platinchloridlösung einzutauchen und sie über der Bunsenflamme oder dem Gebläse zu platinieren.

Die im Institute in Verwendung stehenden Schutzrohre aus Hartporzellan, Magnesia oder Marquardt'scher Masse besitzen eine Länge von ca. 25 cm und sind unglasiert. Die Glasur wird leicht von den schmelzenden Stoffen angegriffen, wodurch fast stets eine unliebsame Beschmutzung des Thermoelementes erfolgt, was durch die Anwendung der Schutzrohre gerade vermieden werden soll.

Die Schutzrohre können mehrere Male verwendet werden; sie lassen sich im Knallgasgebläse leicht zuschmelzen, sind aber dann viel leichter zerbrechlich als die ursprünglichen Rohre.

Die einzunehmende Stellung des Thermoelementes in der Schmelze wird man vor Beginn des Versuches an einem leeren Tiegel ausprobieren. Befinden sich der Tiegel und die beiden in gleicher Höhe befindlichen Thermoelemente an ihren richtigen Plätzen, so werden die beiden Schutzrohre und bei Verwendung offener Rohre auch die Kapillaren mit Holzklemmen an gußeisernen Stativen befestigt, wobei während des Versuches peinlichst darauf zu achten ist, daß weder Tiegel noch Thermoelemente gerückt werden.

Bei der Aufnahme von Abkühlungskurven ist es erlaubt, das Schutzrohr, ohne es zu senken, in horizontaler Richtung vor-

sichtig zu drehen, um den Eintritt der Kristallisation zu beschleunigen und eine etwa auftretende Unterkühlung zu verringern.

Um das Thermoelement zu schonen und das Schutzrohr möglichst vor Angreifbarkeit durch die Schmelze zu bewahren, wird man dasselbe nur während des kritischen Temperaturintervalles in der Schmelze belassen.

Die Tiegel sollen, um fehlerhafte Temperaturmessungen zu vermeiden, besonders bei Heizrohren mit Innenwicklung, die Ofenwandung nicht berühren.

Um fehlerfreie Messungen auszuführen, ist es notwendig, zu wissen, daß das Instrument die Temperaturdifferenz zwischen der Lötstelle und den freien Drahtenden anzeigt[1]).

Für sehr genaue Messungen empfiehlt es sich deshalb, die Drähte nicht direkt mit dem Galvanometer zu verbinden, sondern sie mit Zuleitungskupferdrähten zu verlöten und die Lötstellen durch schmelzendes Eis auf 0° zu halten.

Bei Verwendung von Klemmschrauben treten zwar Uebergangswiderstände auf, aber im Verhältnis zum Widerstand des ganzen Stromkreises können sie vernachlässigt werden. Die Klemmschrauben müssen natürlich mit Sorgfalt angezogen werden.

Die Verbindungsklemmen der Thermoelemente mit den Kupferdrähten sollen möglichst nicht warm werden, weshalb die Drähte des Pyrometers genügend lang gewählt werden müssen. Es ist praktisch, die Temperatur durch ein kleines, neben den Klemmen aufgehängtes Quecksilberthermometer zu messen. Die Klemmschrauben werden zum Schutze gegen kleine Wärmeschwankungen während der Dauer des Versuches in Reagenzgläser gebracht (Fig. 25)[2]).

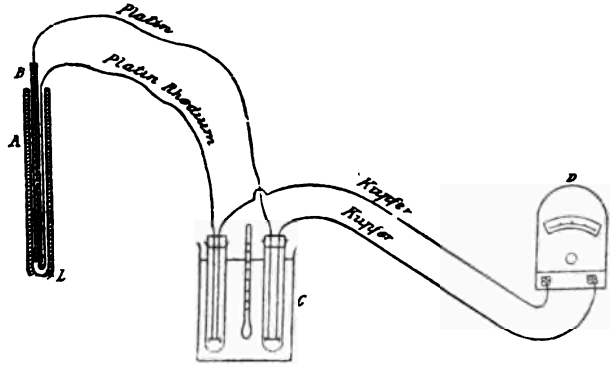


Fig. 25

[1]) W. C. Heraeus, Thermoelektrisches Pyrometer nach Le Chatelier (Hanau 1910).
[2]) R. Ruer, Metallographie in elementarer Darstellung (Hamburg u. Leipzig 1907).

Die Reagenzgläser stehen ihrerseits in mit Wasser gefüllten Bechergläsern. Die Erwärmung der an den Klemmschrauben neu entstehenden Lötstellen kann auf diese Weise durch Messung der Wassertemperatur jederzeit leicht ermittelt werden. Die Temperatur des Wassers muß, da das Galvanometer bei Stromlosigkeit auf 0° eingestellt ist, zu den von dem Instrumente angezeigten Temperaturen addiert werden.

Bequemer ist es, die R. Vogel'sche Temperaturskala zu benützen. Man addiert zu der direkt am Voltmeter abgelesenen Temperatur einfach die mit ϱ multiplizierte Klemmentemperatur. Bei Temperaturen über 100° erreicht man im allgemeinen hinreichende Genauigkeit, wenn man $\varrho = 1/2$ setzt, also zu der unmittelbar am

Temperaturangabe des Voltmeters in Graden	ϱ
0	1
100	0,89
200	0,76
300	0,65
400	0,59
500	0,56
600	0,54
700	0,52
800	0,51
900	0,50
1000	0,49

Voltmeter abgelesenen Temperatur die Hälfte der Klemmentemperatur, die 30° C nicht überschreiten soll, addiert. Für andere Thermoelemente als Pt—PtRh gelten andere Korrekturen.

Bei Temperaturen über 1000° ist es zweckmäßig, die Klemmschrauben auf 0° zu kühlen, indem man die kalten Lötstellen mit einem genügend großen Stück Eis umgibt. Es sind zu diesem Zweck eigene Eiskessel im Handel, die mit einer einzigen Eisfüllung ca. 36 Stunden aushalten. Man braucht nur ein- oder zweimal eine kleine Menge Eis zuzusetzen. Die Eiskessel sind kleine Holzkasten, die mit doppelter Wandung versehen sind, in denen sich Holzmehl befindet; die Kasten können mit einem Holzdeckel geschlossen werden. Die Eiskasten sind mit weißer Farbe gestrichen und besitzen seitlich einen kleinen Hahn zur Entfernung des Schmelz-

wassers. Durch Asbestschirme wird man die Wärmestrahlung des Ofen möglichst abhalten.

Addiert man aber auch hier die halbe Klemmentemperatur, so ist der Fehler noch nicht so groß, daß die Lage der Schmelzpunkte wesentlich beeinflußt würde. Wenn das Thermoelement nicht in die Schmelze selbst eintaucht, sondern nur die Oberfläche berührt, so zeigt es um ca. 5° niedrigere Temperaturen an, als die Schmelze selbst besitzt.

Für die Messung verbindet man die freien Drahtenden mit einem Galvanometer (Fig. 26), an dem neben den Millivolt auch die Temperaturen abgelesen werden können; natürlich dürfen sich die beiden Drähte nirgends berühren.

Fig. 26

Besonders geeignet sind die Drehspulengalvanometer mit Fadenaufhängung; bei ihrem Gebrauch ist zu beachten, daß der Zeiger vor jedem Transport arretiert und das Instrument vor der Benützung mittels der Libelle horizontal gestellt wird. Es sind auch Galvanometer im Handel, die Ablesungen bis 0,1° (für Platin-Platinrhodiumelemente) bis zu Temperaturen von 1600° gestatten.

Das Depretz-d'Arsonval'sche Drehspulengalvanometer besteht aus einem starken magnetischen Feld, in dem die Drehspule beweglich angebracht ist. Beim Stromdurchgang erfährt die Spule eine Ablenkung, die entweder mit Zeiger und Skala oder mit der Poggendorf'schen Spiegelablesung gemessen wird.

Der von dem Galvanometer angezeigte Strom ist durch die Formel

$$J = \frac{E}{W + w}$$

gegeben; E ist die thermoelektrische Kraft, W der Widerstand des Galvanometers (ca. 400 Ohm), w der Widerstand des äußeren Stromkreises. Die Messung ist genau, wenn w gegenüber W vernachlässigt werden kann; dies ist bei Verwendung dünner Drähte nicht der Fall. Man wird sich dann durch Verwendung der Kompensationsmethode von Lindeck[1]), wobei der Widerstand aus der Messung wegfällt, oder durch Messung des Widerstandes w helfen.

[1]) Ueber Kompensationsmethoden siehe F. M. Jäger, loc. cit. 28.

In den meisten Fällen wird es genügen, den Widerstand w für zwei Temperaturen zu bestimmen und die Zwischenwerte zu interpolieren.

Die Kompensationsschaltung nach Lindeck wird dort mit Vorteil Verwendung finden, wo die bloße Messung von thermoelektrischen Kräften mit einem Zeigergalvanometer wegen ungenügender Genauigkeit (Vernachlässigung des Elementwiderstandes) und zu geringer Empfindlichkeit nicht ausreicht.

Das Prinzip der Messung beruht darauf, daß man der unbekannten elektromotorischen Kraft des Thermoelementes eine regulierbare Potentialdifferenz entgegenschaltet, deren jeweiliger Betrag mittels Normalwiderstand und Amperemeter gemessen wird[1]).

Von manchen Forschern werden Registriergalvanometer, bestehend aus einem Zeigergalvanometer, mit Millivolt- und Temperaturskala verwendet; sie enthalten eine Registriervorrichtung mit Uhrwerkantrieb auf gemeinsamer Grundplatte. Die Papiergeschwindigkeit beträgt 20 mm in der Stunde, das Registrierintervall ist eine Minute. Die Registriervorrichtung kann auch elektrisch angetrieben werden und mittels eines automatischen Umschalters können fünf Thermoelemente angeschlossen werden. Diese Galvanometer finden insbesondere bei metallurgischen Arbeiten vielfache Verwendung, bei der Untersuchung der Silikatschmelzen werden sie nur selten verwendet werden können, weil die Temperatursteigerung bzw. der Temperaturabfall zu langsam ist.

Es ist oftmals notwendig, Silikate längere Zeit bei einer Temperatur von 1300—1400° zu erhitzen. Da das Platin und Rhodium bei diesen Temperaturen schon merklich flüchtig sind, so wird nach jeder mehrstündigen Erhitzung bei diesen Temperaturen eine Eichung des Elementes notwendig sein, um an den nachfolgenden Messungen die nötige Korrektur vornehmen zu können.

Die Eichung des Thermoelements geschieht entweder durch Vergleich mit einem zweiten Thermoelement, dessen Angaben mit dem Gasthermometer verglichen wurden — solche von der physikalischen Reichsanstalt geprüfte Elemente stehen sich im Preis bedeutend höher als die ungeprüften Thermoelemente — oder durch die Ermittelung von Schmelzpunkten einiger sehr reiner Metalle oder Metallsalze. Weil bei den meisten Arbeiten der Mineralogen

[1]) Von der Firma Siemens & Halske, Akt.-Ges. Berlin, wird die Kompensationsschaltung für ca. 830 M. in den Handel gebracht.

hohe Temperaturen in Betracht kommen, so werden am häufigsten folgende Metalle und Salze verwendet:

metallisches Gold (Kahlbaum)	1062°	(Atmosphäre wegen der reduzierenden Wirkung besser Stickstoff als Kohlenoxydul)
Li_2SiO_3	1200°	(Atmosphäre: Luft)
Nickel	1452°	(Atmosphäre: Stickstoff)

Das Gold wird in kleinen Fingertiegeln von Graphit, das Lithiumsilikat in solchen von Platin, das Nickel in Tiegeln von Magnesia geschmolzen. Es ist ökonomisch, wenn man sich die Schmelzen ein für allemal herstellt und, mit einem eingetauchten Schutzrohr versehen, für den jeweiligen Gebrauch aufbewahrt; man verwendet eine nicht mehr als nötige Menge Gold (etwa 5 g), Lithiumsilikat oder Nickel zur Eichung, gerade so viel, daß die Lötstelle des Thermoelementes sich in der Mitte des Schmelzkörpers befindet, ohne den Boden des Tiegels zu berühren.

Selbstverständlich müssen die zur Eichung verwendeten Materialien chemisch rein sein, wovon man sich von Fall zu Fall durch eine Analyse überzeugt.

Die Eichung des Thermoelementes mittels Golddrahtes ist nach unseren Erfahrungen nicht zu empfehlen, weil die Methode eine Trennung der beiden Enden erfordert, die nach der Eichung wieder zusammengeschweißt werden müssen, wobei Anfänger häufig einen empfindlichen Materialverlust riskieren.

Viel besser ist es, die Eichung nach einer der oben beschriebenen Schmelzpunktsmethoden vorzunehmen. Die Eichung ist mindestens zweimal zu wiederholen und die mittlere Abweichung zu notieren.

Bis zu Temperaturen von 1600° kann man mit dem Thermoelemente messen, von 1600° an verwenden wir das Holborn-Kurlbaum'sche optische Pyrometer.

Das Instrument von Wanner ist für eine bestimmte Wellenlänge des Lichtes geeicht, so daß man umgekehrt aus der Messung der Strahlungsintensität eines glühenden Körpers die zugehörige Temperatur bestimmen kann; man bestimmt hierbei nicht die „wirkliche" Temperatur des Körpers, sondern die Temperatur, die er haben würde, wenn er als „absolut schwarzer Körper" dieselbe Emission für die genannte Wellenlänge ergeben würde, wie sie jetzt beobachtet wird. Die „wirkliche" Temperatur liegt

immer höher als diese „schwarze" Temperatur, und die Differenzen zwischen beiden hängen mit den Abweichungen des Körpers von den Eigenschaften eines absolut schwarzen Körpers direkt zusammen.

Das optische Pyrometer von J. Holborn und F. Kurlbaum ist ein Fernrohr, dessen Objektiv hinter der Oeffnung des Diaphragmas ein Bild der zu messenden glühenden Fläche gibt. Es ist notwendig, mit dem Fernrohr in das Innere des Ofen hineinzusehen. In der Brennebene des Fernrohres befindet sich eine kleine elektrische 4 Voltglühlampe, die durch einen Strom von bekannter Stärke durchflossen wird. Das Bild des erhitzten Faden beobachtet man durch ein Okular, das mit einem monochromatischen Glase versehen ist, so daß nur Licht von einem sehr beschränkten Spektralbereich durchgelassen wird.

Das Bild des Kohlefaden der Glühlampe und das Bild der glühenden Schmelze werden durch das Okular beobachtet. Durch Aenderung des Widerstandes, der sich im Schließungskreise befindet, kann die Temperatur des Faden der Glühlampe erhöht und erniedrigt werden, so daß sich die obere Spitze des Drahtes von der leuchtenden Schmelze dunkel abhebt, wenn die Temperatur des Faden der Glühlampe niedriger ist als die der Schmelze; sie wird gerade unsichtbar, wenn Faden und Schmelze gleich hohe Temperaturen besitzen und erscheint heller auf dunklem Grund, wenn die Temperatur des Kohlefaden höher ist als die Temperatur der Schmelze.

Da die Eichung des Pyrometers bekannt ist, so ergibt sich aus der Messung der Stromstärke in Milliampere die zugehörige „schwarze" Temperatur des Faden und damit auch die der glühenden Schmelze.

Zur Messung von Temperaturen von 1400° an ist es notwendig, das Licht durch ein Rauchglas oder mehrfache Reflexionen an Prismen, die auf das Okular aufgesetzt werden, abzuschwächen.

Ist der Abschwächungsfaktor des Rauchglases bzw. des Prismensatzes für jede Temperatur bekannt, so wird die wahre Temperatur der Schmelze gefunden, indem man die beobachtete Temperatur mit dem Abschwächungsfaktor multipliziert.

Am einfachsten ist es, sich mit Hilfe der Abschwächungsfaktoren eine Skala anzufertigen.

Die physikalische Reichsanstalt in Berlin liefert neben dem Eichschein auch eine Ableseskala.

Bei dieser Methode der Temperaturmessung sind gewisse Fehlerquellen nicht auszuschalten; die Methode ist insofern subjektiv, als verschiedene Beobachter wegen der individuellen Verschiedenheit des menschlichen Auges abweichende Beobachtungen anstellen.

Ein Mangel der Methode liegt auch darin, daß nur die Temperatur an der Oberfläche der Schmelze und nicht im Inneren derselben gemessen wird.

Will man nicht direkt in die Schmelze hineinsehen, sondern auf dem Umweg über einen Spiegel oder ein total reflektierendes Prisma die Temperaturbeobachtung machen, so muß der Absorptionskoeffizient der reflektierenden Fläche für jede Temperatur bekannt sein.

Es hat sich als nicht zweckmäßig herausgestellt, auf diese Weise die Temperatur der zu schmelzenden Substanz zu ermitteln; das Prisma absorbiert viel Licht und beschlägt sich überdies mit verdampfenden Schmelzebestandteilen, wodurch die Temperaturangaben in unkontrollierbarer Weise beeinflußt werden. Wir visieren die Oberfläche der Schmelze daher direkt an, und bei einiger Uebung gelingt es meist in weniger als einer Minute eine sichere Temperaturablesung zu machen. Notwendig ist es, während der Messung mittels eines Gebläses über die Oeffnung des Kohlerohres einen starken Luftstrom zu schicken, um möglichst rauchfreie Bilder zu erhalten.

Mit Hilfe eines starken Asbestschirmes wird der Beobachter vor zu intensiver Wärmestrahlung geschützt.

Die Erweichungspunkte der Silikate können mit dem optischen Pyrometer innerhalb einer Fehlergrenze von 0,5—1 Proz. (10—20°) mit genügender Sicherheit ermittelt werden.

Von Zeit zu Zeit ist es unerläßlich, die Verläßlichkeit des Instrumentes zu prüfen, was am besten durch die Bestimmung des Platinschmelzpunktes (1755°) geschieht.

Zur schnellen Orientierung über die relative Schmelzbarkeit von Mineralien, Mineralgemischen und Gesteinen kann man auch einen Iridiumstreifen von 2 mm Breite und 100 mm Länge benützen, der zwischen zwei Elektroden von konstanter Spannung eingeklemmt ist[1]). (Fig. 27.) Unmittelbar unter dem Streifen liegt ein schmaler Block von ausgesuchtem Magnesit. Der Streifen ist von konzentrischen Glasröhren umschlossen, in denen kaltes Wasser zirkuliert. Man gibt eine Reihe sehr geringer Mengen von benachbarten prozentuellen Mischungen auf den Iridiumstreifen, der

[1]) A. L. Day und Mitarbeiter, Tscherm. Min. petr. Mitt. **26**, 3 (1907).

zum gleichmäßigen Glühen gebracht wird und beobachtet die Reihenfolge, in der die Mineralpulver schmelzen.

Diese Methode leidet unter der großen Flüchtigkeit des teuren Iridiums. Das Iridium verflüchtigt sich derartig rasch, daß schon nach 30 Minuten langem Erhitzen der Magnesit ganz schwarz wird.

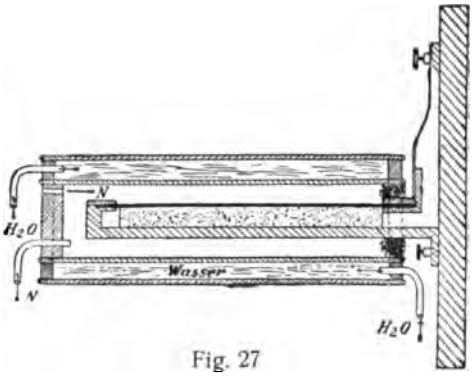


Fig. 27

G. K. Burgess und R. G. Waltenberg arbeiten mit sehr kleinen Quantitäten mit dem Mikropyrometer von Burgess durch Anvisieren kleiner Splitter auf einem elektrisch geglühten Platinblech, dessen Temperatur optisch ermittelt wird.

In neuester Zeit konstruierte G. K. Burgess ein Mikroskop[1]), das durch Einbau einer Glühlampe zugleich als Holborn-Kurlbaum'sches Pyrometer ausgestaltet ist. Der Objektabstand wird durch Einfügen einer bikonkaven Linse in den Strahlengang des Mikroskopes genügend vergrößert. Mit dem Instrument ist es möglich, an Substanzen von wenigen Hundertstel Milligramm, die auf einem elektrisch erhitzten Platinband zum Schmelzen gebracht werden, die Schmelzpunkte zu bestimmen.

5. Kapitel.

Die Ermittelung der Schmelz- und Umwandlungspunkte, Viskositätsmessungen.

Die Tammann'sche Methode der Bestimmung der Zeitdauer des Wärmeeffektes ist wegen der großen Viskosität der Silikate und der dadurch bedingten langsamen Erreichung des Gleichgewichtszustandes nur in Verbindung mit anderen Methoden zu benützen.

Es ist zweckmäßig, die optische neben der thermischen Methode zu verwenden und die eine als Kontrolle der anderen anzuwenden, um fehlerfreie Resultate zu erhalten.

Bei den sehr zähflüssigen Silikaten wird ein Wärmeverbrauch kaum wahrgenommen, weshalb die Anwendung eines Kontrollelementes, das die Wärmezufuhr des Ofen anzeigt, unerläßlich ist.

[1]) G. K. Burgess, Phys. Zeitschr. **14**, 158 (1913).

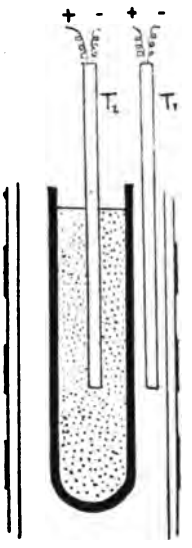


Fig. 28

Selbst dort, wo die Viskosität der Masse eine kleinere ist, wie z. B. bei Anorthit, Diopsid und den Metasilikaten von Kalk, Magnesia usw., ist der Wärmeeffekt, den man mit Hilfe der Erhitzungs- und Abkühlungskurven erhält, meist undeutlich, so daß auch hier zwei Thermoelemente verwendet werden müssen (Fig. 28).

Man kann die beiden Thermoelemente unter Verwendung eines Quecksilberumschalters mit einem Galvanometer verbinden und die Ablesung nacheinander vornehmen, oder man verbindet jedes der Thermoelemente mit je einem der beiden Millivoltmeter, oder man verwendet endlich die Roberts-Austen'sche Differentialmethode (Fig. 29).

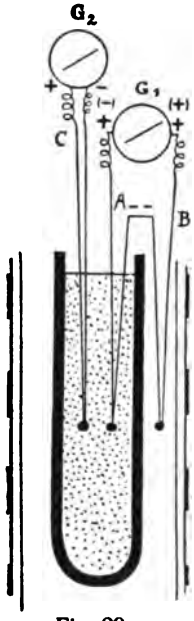


Fig. 29

Das Thermoelement A und das Thermoelement B sind gegeneinandergeschaltet (an ihren gleichnamigen Polen miteinander verbunden), ihre Spannungsdifferenz gleicht sich innerhalb der Drähte der beiden Elemente aus. Die beiden anderen gleichnamigen Pole sind durch ein Millivoltmeter geschlossen, das ihre Potentialdifferenz und damit die Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Schmelze anzeigt.

Das Thermoelement C gibt die Temperatur der Schmelze an; da die Temperatur des Ofen, wenn eine Wärmeabsorption erfolgt, höher als die der Schmelze ist, so muß der im Ofen befindliche Pol des Thermoelementes (+) eine größere thermoelektromotorische Kraft anzeigen als der in der Schmelze liegende gleichnamige Pol (−) und ist daher an den positiven Pol des Galvanometers anzuschließen.

Die Differenzmethode kann auch dazu dienen, eine ganz geringe Wärmetönung bei der Umwandlung zweier fester Phasen aufzufinden.

Die möglichst ungeschützt in die Pulver eintauchenden Thermoelemente Pt, Pt-Rh werden gegeneinander geschaltet und mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer verbunden.

Bei Schmelzpunktsbestimmungen ist zu achten:

1. Auf die Korngröße.
2. Auf die Erhitzungsgeschwindigkeit.
3. Auf Verunreinigungen der Schmelze.
4. Auf polymorphe Umwandlungen (Wollastonit → hexagonales Kalksilikat).
5. Auf chemische Veränderungen ($FeO \rightarrow Fe_2O_3$, Entweichen des Wassers, der Alkalien usw.).
6. Auf die thermische Dissoziation (Karbonate, Schwefelverbindungen).
7. Auf die thermolytische Dissoziation (Granat, Hornblende usw.)

Von Einfluß auf die Schmelztemperatur eines Kristalles ist der Dispersitätsgrad, in dem sich die Kristalle befinden. Bei geringer Korngröße ist, wie theoretisch von Wi. Ostwald, P. Pawlow, K. Goldstein, C. Doelter, P. v. Weimarn, W. Küster nachgewiesen wurde, der Schmelzpunkt niedriger als bei grobem Korn, da der Dampfdruck des feinen Pulvers höher liegt als der des groben.

Kristalle in feinster Verteilung verhalten sich bezüglich ihres Dampfdruckes ähnlich wie Flüssigkeiten. Da der Dampfdruck der festen und der flüssigen Teilchen im Schmelzpunkte gleich ist, so muß das feine Pulver früher den schmelzflüssigen Zustand annehmen als die gröberen Partikelchen; bei größeren Mineralsplittern (Silikate) ergeben sich aber wegen der hohen spezifischen Wärme und der geringen Wärmeleitfähigkeit leicht zu hohe Werte für die Schmelzpunkte[1]).

A. L. Day empfiehlt die Schmelzpunkte an Material zu bestimmen, das nicht so feinkörnig ist, daß sich die Oberflächenspannung bemerkbar macht, denn auch Silber, das scharf bei 960° schmilzt, kann als feinkörniger Niederschlag schon bei 650° zu schmelzen beginnen[2]).

Bei Silikaten sind, wie C. Doelter in vielen Abhandlungen zeigen konnte, die Unterschiede noch viel größer, und aus diesem Grunde können daher jene Punkte, wo festes und flüssiges Silikat

---

[1]) Siehe hierzu C. Doelter, Tscherm. Min. petr. Mitt. **22** (1903), und J. H. L. Vogt, Silikatschmelzlösungen II (Kristiania 1903).

[2]) A. L. Day, Das Studium der Mineralschmelzpunkte, Fortschr. d. Min., Krist. u. Petr. **4**, 144 (1914).

im Gleichgewichte stehen, je nach der Korngröße mehrere hundert Grade auseinanderliegen.

Es wäre zweckmäßig, in Zukunft neben dem Schmelzpunkt des Minerales die Korngröße anzugeben, bei welcher die Schmelzpunktsbestimmung vorgenommen wurde. Auch die Frage, ob Schmelzpunktsunterschiede auch dann existieren, wenn das Kunstprodukt genau dieselbe chemische Zusammensetzung besitzt wie das natürliche Mineral, wäre noch zu studieren.

Bei zu rascher Erhitzung tritt in sehr vielen Fällen eine Ueberhitzung der Silikate ein; es zeigen sich hysteretische Erscheinungen, indem die Moleküle des Kristalles trotz Ueberschreitung ihrer Schmelztemperatur noch ihren kristallographischen Zusammenhang bewahren.

Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrage, um Ueberhitzung zu vermeiden, höchstens, je nach dem Charakter der zu untersuchenden Substanz 2—8° C in der Minute. Weil in verschiedenen Arbeiten thermochemischer Natur die Angabe einmal in Millivolt, dann wieder in Mikrovolt und endlich in Grad Celsius erfolgt, sei folgende Tabelle angefügt:

1	Millivolt =	1000	Mikrovolt =	100° C
0,1	Millivolt =	100	Mikrovolt =	10° C
0,01	Millivolt =	10	Mikrovolt =	1° C

Für die in unserem Laboratorium in Gebrauch stehenden Galvanometer benützen wir folgende Tabelle:

Temperatur der erhitzten Lötstelle Grad C	Elektromotorische Kraft Millivolt
300	2,31
400	3,24
500	4,21
600	5,21
700	6,24
800	7,31
900	8,41
1000	9,55
1100	10,72
1200	11,92
1300	13,16
1400	14,43
1500	15,74
1600	17,08

Temperatur der kalten Lötstellen: 0°.

Die Angaben des Thermoelementes im Inneren der erhitzten Masse erscheinen gegen die Temperatur der äußeren Schichten der Schmelze verzögert, bedingt durch die stets vorhandene Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und dem zentralen Teil der Schmelze.

Wenn ein Mineral gut kristallisiert (Diopsid, Anorthit, Pseudowollastonit usw.) und das Quantum der Tiegelmasse nur 1—2 g beträgt, wird diese Verzögerung der Temperatur im Zentrum der Masse gegenüber jener in den äußeren Schichten in Wegfall kommen im Vergleich zu der ganzen für das Schmelzen nötigen Zeit, weshalb kleine Tiegel von etwa 1 ccm Inhalt genügen, um 1—2 g des geschmolzenen Silikates aufzunehmen. Bei so kleinen Mengen ist die Temperaturverzögerung ein Minimum.

Wenn man zur thermischen Untersuchung sehr kleiner Schmelzmassen kleine Tiegel verwendet, so ist es besser, die Tiegel in einer Aufhängevorrichtung in den Ofen zu bringen, weil nach F. M. Jäger die Unterlage, wenn sie auch nur aus einem Magnesiastab besteht, sehr viel Wärme ableitet, wodurch die Temperaturbestimmung beeinflußt wird.

Bei den meisten Silikaten genügt eine Erhitzungsgeschwindigkeit von 4° C in der Minute.

Von Verunreinigungen der Schmelzen kann man sich vollständig frei machen, wenn man nur die zentralen Partien der Tiegel zur Temperaturmessung benützt, vorausgesetzt, daß man nicht von vornherein Platingefäße benützt hat.

Man darf nicht erwarten, in der Kurve einen horizontalen Ast zu finden (wegen der ungleichen Aenderung der spezifischen Wärme und des Wärmeleitungsvermögen mit steigender Temperatur), aber man wird meist einen Knickpunkt feststellen können, der bei richtig eingehaltener Erhitzungsgeschwindigkeit unabhängig von der Arbeitsweise wird.

Die Temperaturen der beiden Galvanometer werden von halber zu halber Minute, bei Abkühlungskurven von 15 zu 15 Sekunden, abgelesen und notiert.

Anfangs wird der Temperaturanstieg des Ofen und der Schmelze proportional verlaufen, sobald aber Wärmeabsorption eintritt, macht sich eine Temperaturdifferenz zwischen beiden Thermoelementen bemerkbar, so zwar, daß die Temperatur der schmelzenden Masse hinter der des Ofen zurückbleibt.

Die Geschwindigkeit der Temperaturzunahme bzw. -abnahme in der Zeiteinheit zur Zeit der Messung wird ausgedrückt durch den

Quotienten $\frac{d\Theta}{dt}$, wobei $d\Theta$ die Differenz der Temperaturen Θ_2 Θ_1, dt die Differenz der Zeiten $t_2 - t_1$ bezeichnet.

Der Quotient $\frac{d\Theta}{dt}$ gibt also den steten Temperaturabfall zwischen zwei bestimmten Zeitintervallen an.

Bei Schmelzpunktbestimmungen mittels Abkühlungskurven gilt in der Regel der höchste Wert als der beste, da fast alle Fehler eine Herabsetzung dieser Temperatur bedingen, wie z. B. Verunreinigungen, Leitfähigkeit der Schmelze, ungenügender Kontakt der Lötstelle des Thermoelementes mit dem Präparat. Aehnliches gilt auch für die bei Silikaten häufig allein brauchbaren Erhitzungskurven; hier deutet der Beginn der Temperaturverzögerung den Eintritt des Schmelzens an.

Wegen der Unterkühlung kann selbst bei sonst rasch kristallisierenden Silikaten die Abkühlungskurve keine genügend sicheren Anhaltspunkte für die Lage des Schmelzpunktes geben. Die schließlich erhaltene Erstarrungstemperatur ist in hohem Maße abhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit, während die Schmelztemperatur innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles von der Erhitzungsgeschwindigkeit ziemlich unabhängig ist.

Der Erstarrungspunkt liegt tiefer bei großer Abkühlungsgeschwindigkeit, er liegt höher bei langsamen Sinken der Ofentemperatur; die Differenz kann bis zu 150° betragen.

Immerhin wird man bei solchen Mineralien, die ein großes Kristallisationsvermögen und kleine Viskosität auszeichnet, auch mittels der Abkühlungsmethode verwendbare Resultate erhalten können. Um den Betrag der Unterkühlung eines Minerals bei einem bestimmten Temperaturabfall des Ofen kennen zu lernen, ist die Aufnahme einer Abkühlungskurve geradezu unerläßlich.

Insbesondere bei der Aufnahme von Abkühlungskurven werden die Resultate der thermischen Analyse zuverlässiger, wenn die erstarrenden Schmelzen genügend gerührt werden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit und das Kristallisationsvermögen werden vergrößert und die Einstellung der Gleichgewichtszustände befördert.

Bei der Erstarrung von Mischkristallen ist intensives Durchrühren der Schmelzen unerläßlich, da man homogene Mischkristalle nur erhält, wenn zwischen Bodenkörper und Schmelze Gleichgewicht besteht.

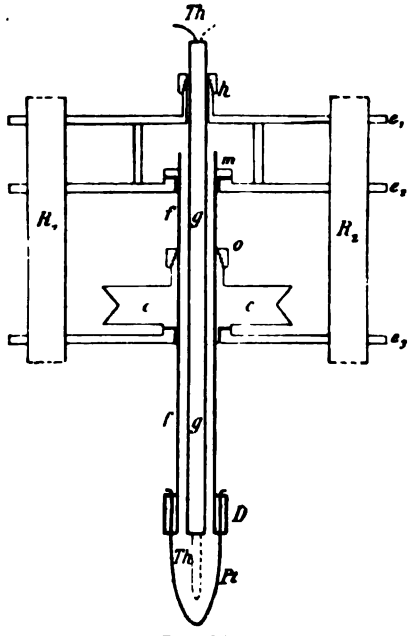


Fig. 30

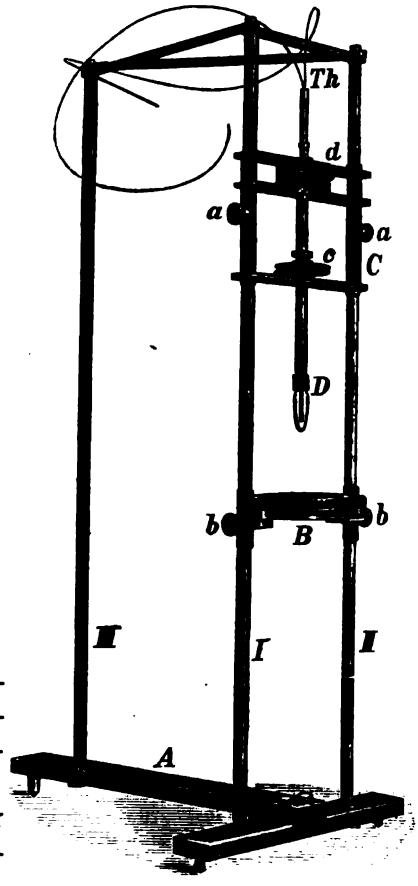


Fig. 31

R. Nacken hat eine Rührvorrichtung konstruiert, die bei leichtflüssigen Silikatschmelzen verwendet werden kann[1]) (Fig. 31).

Der Apparat wird von der Firma R. Fueß in Steglitz gebaut und ist in Fig. 30 und 31 abgebildet.

In die Enden eines gußeisernen T-Stückes A sind die Messingstangen I, II und III eingeschraubt, deren obere Enden durch eiserne Schienen starr miteinander verbunden sind.

An den Stangen I und II lassen sich verschieben der Träger C für den Rührer und das Thermoelement Th sowie ein Untersatz B für den Schmelzofen.

Der Träger C der Rührvorrichtung und des thermometrischen Apparates ist in Fig. 30 dargestellt. An die auf den Stangen I und II verschiebbaren Rohre R_1 und R_2, die durch Klemmen a a feststellbar sind, sind die Leisten c_1, c_2 und c_3 horizontal befestigt. Die oberste

[1]) S. Hilpert und R. Nacken, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **13**, 2566 (1910); R. Nacken, Zentralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 455 (1910).

c_1 trägt eine Hülse h zur Befestigung des Schutzrohres für das Thermoelement Th; g ist ein doppelt durchlochtes Rohr aus Porzellan oder Marqardt'scher Masse. Es kann bei Bedarf durch ein einseitig geschlossenes Schutzrohr ersetzt werden.

Um das Rohr g ist drehbar ein weiteres Rohr f angeordnet, das aus der gleichen Masse besteht. Es läuft in den Lagern m, die in den Leisten c_2 und c_3 liegen. Mit dem Lager m ist starr verbunden ein Triebrad e, das durch eine konische Schraubenmutter 0 auf dem Rohr f festgeklemmt werden kann. Das Rohr f besitzt an einem Ende einen Wulst d mit zwei diametral gegenüberliegenden Durchbohrungen oder Einschnitten, in denen ein V-förmig gebogener Rührer aus Platindraht durch einen feuerbeständigen Kitt befestigt wird. Der Platindraht muß eine Stärke von 2 mm besitzen, da bei hohen Temperaturen das Metall weich wird und ein dünner Draht sich leicht verbiegt. Am besten paßt man seine Form der des Tiegels an, so daß er sich beim Drehen dicht an der Wandung vorbei bewegt. Das Platin kann bei Stoffen, die es angreifen, durch Porzellan ersetzt werden. Durch eine geeignete Vorrichtung läßt sich das Schmelzen in einer indifferenten Atmosphäre vornehmen. Ueber die Einzelheiten des Apparates siehe die oben zitierte Arbeit.

Die Ergebnisse der Messung der Schmelz- und Erstarrungstemperaturen in Verbindung mit der chemischen und optischen Untersuchung führen zur Aufstellung von Temperatur-Konzentrationsdiagrammen.

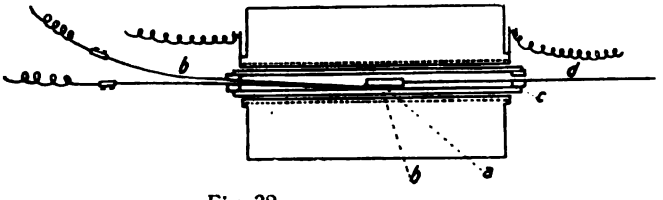


Fig. 32

Für sehr viskose Substanzen eignet sich folgende Methode: Das feingepulverte Silikat wird nach gründlicher mikroskopischer Untersuchung in ein mit langem Platinstiele versehenes Platinschiffchen (Fig. 32) gebracht und nun langsam im elektrischen Horizontalofen bis zu jenem Temperaturpunkte erhitzt, der als mutmaßlicher Schmelz- oder Umwandlungspunkt angenommen wurde; von Zeit zu Zeit wird eine Probe aus dem Schiffchen entnommen, mit Quecksilber abgeschreckt und unter dem Mikroskop geprüft, ob

eine physikalische Aenderung eingetreten ist; ist dies nicht der Fall, wird die Temperatur um 10° gesteigert und von neuem mehrere Stunden erhitzt. So gelingt es durch Interpolation zweier beliebig nahe aneinander liegender Temperaturgrenzen jenen Punkt ausfindig zu machen, bei dem die Umwandlung in das Glas oder in die zweite Kristallart statthat[1]).

Bei gut kristallisierenden Stoffen, wie z. B. Diopsid, erfolgt beim Herausnehmen der Probe aus dem Schiffchen rasch Kristallisation; es bilden sich selbst nach dem Abschrecken der Glasprobe mit Quecksilber Skelette, die jedoch augenblicklich als Neubildungen erkannt werden.

Die Methode ist eine zeitraubende, sie ist jedoch in Verbindung mit der Beobachtung im Heizmikroskop die derzeit einzig verläßliche in solchen Fällen, wo infolge großer Viskosität der Schmelze die thermische Methode nicht angewandt werden kann (Jadeit, Orthoklas, saure Plagioklase). Aehnlich dieser Methode ist die von N. L. Bowen[2]) angewandte Abschreckungsmethode. Die zu untersuchende Probe wird durch mehrere Stunden oder Tage bei einer ganz bestimmten Temperatur in einem kleinen Platintiegel, der an einer Platinaufhängevorrichtung befestigt ist, erhitzt (Fig. 33).

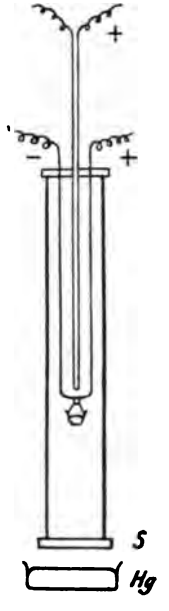


Fig. 33

Die Platinaufhängevorrichtung besteht aus einem ca. 0,1 mm dünnen Platindraht; schickt man durch diesen Draht bei der gewählten Temperatur einen Strom von zwei Ampere, so schmilzt er augenblicklich durch und der Platintiegel fällt, nach Entfernung der Schamotteplatte, durch den Ofen in eine mit metallischem Quecksilber gefüllte und oberflächlich mit Wasser bedeckte Schale. Dadurch soll ein bestimmter physikalischer Zustand des erhitzten Präparates festgehalten werden, und auf Grund der mikroskopischen Untersuchung kann nun entschieden werden, ob die Substanz umgewandelt oder geschmolzen war. Unmittelbar über der im Tiegel befindlichen Substanz ist das Thermoelement angebracht, das die Temperatur angibt.

[1]) H. Leitmeier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **81**, 211 (1913).

[2]) N. L. Bowen, Amer. Journ. of Science **33**, 551 (1912), und E. S. Sheperd u. G. A. Rankin, Amer. Journ. of Science **28**, 308 (1909).

Es geht nicht an, an Stelle der Platintiegel Platinfolie, in die das Präparat eingewickelt ist, zu verwenden. Laboratoriumsversuche, die wir behufs Untersuchung der Brauchbarkeit der Methode anstellten, zeigten, daß die Folie infolge der Oberflächenspannung selbst bei einer Stärke von noch 0,3 mm an der Oberfläche des Quecksilbers haftet und nicht untertaucht, wodurch die Abschreckung ausbleibt. Auch ein Platintiegel von 40 g Gesamtgewicht taucht beim Herabfallen aus 50 cm Höhe nur einen Augenblick bis an die Oberfläche der Schmelze ein, so daß stets ein Teil der Schmelze kristallisiert (das spezifische Gewicht des Quecksilbers ist zu groß). Es empfiehlt sich daher, über dem eingetauchten Tiegel einen Porzellantiegel zu stülpen und ihn am Auftauchen zu hindern.

Auch das Leidenfrost'sche Phänomen macht sich störend bemerkbar und das Platin wird rasch angegriffen.

Speziell für die Untersuchung von Umwandlungen an Mineralien ist folgende Methode zu empfehlen.

Die Umwandlungswärme ist bei den meisten hochschmelzenden Silikaten so gering, daß ihre Ermittlung durch Aufnahme einer Erhitzungskurve noch größeren Schwierigkeiten begegnet als die Festlegung der Schmelzpunkte mittels der Schmelzwärme.

Bei schnell verlaufenden Umwandlungen kann man sich so helfen, daß man ein sich nicht umwandelndes Vergleichspräparat in den Ofen bringt und die Temperaturdifferenz mißt, die bei nicht allzu langsamer Erhitzung in jenem Momente einzutreten beginnt, wo das eine der beiden Präparate eine Modifikationsänderung erfährt.

Ein Platintiegel ist durch eine Scheidewand in zwei gleich große Hälften geteilt [1]); die eine Hälfte wird mit 20—30 g Pulver derjenigen Substanz gefüllt, deren Umwandlungspunkt bestimmt werden soll, die andere Hälfte enthält das Vergleichssilikat, von dem bekannt ist, daß es keinen Umwandlungspunkt besitzt. In jede der beiden Schmelzmassen taucht man ein Thermoelement oder man mißt den Temperaturunterschied zwischen beiden Körpern nach der Differenzmethode (Seite 64). Waren die beiden Erhitzungskurven anfangs parallel, so macht sich beim Umwandlungspunkte eine Divergenz der Kurven bemerkbar; die Divergenz wird deutlicher, wenn man den Ofen vorerst ein klein wenig über die mutmaßliche Umwandlungstemperatur erhitzt, dann den Tiegel in den heißen Ofen stellt und nun die Temperaturangaben der gegeneinander geschalteten

[1]) Von C. Doelter seit Jahren verwendet.

Thermoelemente von 30 zu 30 Sekunden abliest. Diese Methode eignet sich auch für solche Silikate, deren Schmelzpunkte nahe beieinander liegen, z. B. zur Feststellung eines wenig ausgeprägten Eutektikums.

Viskositätsmessungen.

Ueber die Viskosität der Silikatschmelzen wurden bisher meist nur qualitative Versuche angestellt, obwohl die Kenntnis der Zeit, innerhalb der sich die Gleichgewichtszustände bei den Silikaten einstellen, von größter Bedeutung für die Theorie der Silikatschmelzen ist.

Die Methode der Messung der Ausflußgeschwindigkeit aus engen Röhren versagt wegen der großen Viskosität der Silikatschmelzen. An Stelle der Methode E. Greiner's[1]), der die Geschwindigkeit maß, mit der ein Platinstab durch eine bekannte Kraft aus der Schmelze herausgezogen wird, ist von C. Doelter und H. Sirk[2]) die K. Arndt'sche Methode in etwas abgeänderter Form auf Silikatschmelzen angewendet worden. Es wird die durch die Viskosität bedingte Geschwindigkeit gemessen, mit der ein kugelförmiger Platinkörper, der an einem Platindraht aufgehängt ist, in der Schmelze untersinkt. Der Platindraht hängt an einem Kokonfaden, der an dem oberen Teil der Peripherie eines leicht beweglichen Rädchens befestigt ist, an dem er sich beim Steigen oder Sinken des Platinkörpers auf- oder abrollt.

Auf der anderen Seite der Peripherie des Rädchens ist in gleicher Weise ein Schälchen befestigt, auf das Gewichte aufgelegt werden können. An dem Rädchen ist durch ein an diesem befestigtes Gegengewicht ausbalanciert ein leichter Zeiger angebracht, der über einer Skala spielt, wodurch die Zeit, die der Fallkörper zum Sinken braucht, gemessen werden kann. Die Temperaturmessung geschieht mittels Thermoelementes.

Ueber die Einzelheiten der Methode siehe die erwähnte Abhandlung.

Literatur über Oberflächenspannung, über kalorimetrische Messungen und die Messung des spezifischen Gewichtes bei hohen Temperaturen vgl. F. M. Jäger, loc. cit. 118.

---

[1]) E. Greiner, Inauguraldissertation (Jena 1907).

[2]) C. Doelter und H. Sirk, Die Bestimmung des Absolutwertes der Viskosität bei Silikatschmelzen. K. Akad. d. Wiss. **120**, Abt. 1.

6. Kapitel.

Das C. Doelter'sche Heizmikroskop.

Das C. Doelter'sche Instrument (Fig. 34) ist wie ein mineralogisch-petrographisches Polarisationsmikroskop ausgestattet, das auf dem drehbaren Tische einen elektrischen Ofen enthält.

Wir verwenden zwei verschiedene Oefen; einen kleinen Ofen (55 mm Höhe), dessen Anwendung eine 132fache lineare Vergrößerung des Untersuchungsobjektes gestattet, dessen Höchsttemperatur aber nur 1200° C beträgt und einen etwas größeren (100 mm Höhe) für Temperaturen bis 1550° und dementsprechend geringerer Vergrößerungsmöglichkeit (66, bei Einsatztubus 88fach) der zu untersuchenden Substanz; bei Anwendung des Objektives 1 mit Okular 5 und Einsatztubus erzielt man die 132fache lineare Vergrößerung. Bei Verwendung des kleineren Ofen muß das Objekt gegen das Objektiv zu verschoben werden, um die gewünschte Vergrößerung zu erhalten.

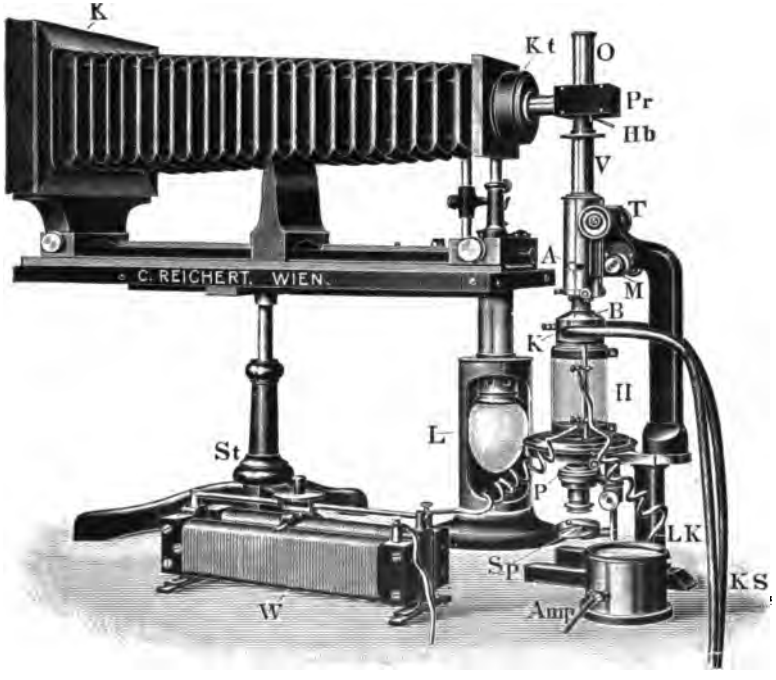


Fig. 34

Den Verschluß des Ofen bildet eine Quarzglasplatte, die durch einen Kupferring an den Ofen angepreßt wird.

Die Erhitzungsgeschwindigkeit kann beliebig reguliert und die Temperatur durch unbegrenzte Zeit konstant gehalten werden.

Es stehen drei Widerstände von 96 Ohm, 53 Ohm und 5 Ohm zur Verfügung. Die ersten beiden gestatten eine Regulierung von 3,5 bzw. 4,5 Ohm, der letzte, ein Ruhstratt'scher Schiebewiderstand, erlaubt eine Regulierung von 0,65 Ohm. Vermittels dieser Widerstände, von denen die zwei ersten in einen zusammengezogen werden können, kann die Stromstärke von $\frac{1}{20}$ zu $\frac{1}{20}$ Ampere geändert werden, wodurch es möglich ist, die Temperatur von 5 zu 5° genau einzustellen. Das Anheizen und das Abkühlen der Oefen darf nicht zu schnell erfolgen, weil die Haltbarkeit derselben leiden würde; wenn anfangs die Temperatur durch ca. 1—2 Stunden um 500° für die Stunde gesteigert wird, so wird der Ofen keinen Schaden leiden. Der Ofen muß unten und oben gut verschlossen sein, damit keine die Temperaturmessung störenden Luftströme entstehen.

Die Heizung geschieht mit Gleichstrom, und es kann hierzu der Straßenstrom oder auch eine kleine Akkumulatorenbatterie verwendet werden. Die Maximal-Belastung der Heizspirale ist für den Ofen I 3 Ampere bei 80 Volt Spannung und für den Ofen II 5 Ampere bei 120 Volt; die Arbeitsbelastung für den Ofen I beträgt 2,5, für den Ofen II 4,5 Ampere.

Von 780° an macht sich der Einfluß des Eigenlichtes des erhitzten Präparates bemerkbar, bei 980° ist das Eigenlicht zwar schon störend, es können aber noch bis 1400° Interferenzfarben beobachtet werden, wenn man sich einer starken künstlichen Lichtquelle — wir verwenden eine Liliputbogenlampe — bedient, durch deren Licht das rote Licht des Ofen überstrahlt wird.

Die Linse befindet sich in einem Wasserreservoir, das durch ein Bleirohr mit der Wasserleitung in Verbindung steht, so daß die Temperatur der Linse höchstens 30° C beträgt.

Das Objektiv besteht aus einer Chromglas- und einer Flintglaslinse, die nicht verkittet sind.

Als Polarisator ist ein drehbarer Nikol angebracht; der Tisch des Mikroskopes ist drehbar und besitzt eine Kreisteilung zur Messung von Winkeln. Ein aufsetzbarer Nikol, ein Gips- und Quarzblättchen vervollständigen die Einrichtung des Instrumentes.

Der Schmelz- und Kristallisationsvorgang kann durch ein in den Mikroskoptubus einzuschiebendes Prisma auf die Visierscheibe einer photographischen Kamera geworfen werden. Das Prisma ist so drehbar, daß man abwechselnd auf das Objekt im Mikroskop und auf die Visierscheibe einstellen kann. Der photographische Apparat steht horizontal, wodurch das Bild sehr scharf eingestellt werden kann.

Bei hoher Temperatur (1000° aufwärts) ist es notwendig, ein rotes Farbenfilter zu benutzen, um gute Bilder zu erhalten; lichthoffreie farbenempfindliche Perutzplatten haben sich am besten bewährt.

Die Bogenlampe befinde sich möglichst nahe dem Spiegel des Mikroskopes. Wenn das Bild sehr hell auf der Visierscheibe erscheint — ohne Nikols und Beleuchtungsapparat — und kein Farbenfilter verwendet wird, genügt eine Belichtung von zwei Sekunden, um ein gutes Negativ zu erhalten. Bei „Agfa"-Isolarplatten mit roter Zwischenschicht muß entsprechend länger belichtet werden (30—60 Sekunden). Ebenso bei Einschaltung der Nikols. Man nehme einen schwachen Entwickler (Hydrochinon hat sich als sehr zweckmäßig erwiesen) und versetze noch mit einigen Tropfen Bromkali.

A. L. Day und F. E. Wright[1]) konstruierten ein Erhitzungsmikroskop mit Innenheizung und Ofenkühlung, das im übrigen mit dem C. Doelter'schen Instrument große Aehnlichkeit besitzt.

Mittels des Heizmikroskopes von C. Doelter lassen sich folgende Arbeiten ausführen:

1. Untersuchung von Kristallplatten und Dünnschliffen bis zu Temperaturen von 1550°.

2. Untersuchung von Schmelz- und Kristallisationsvorgängen und Bestimmung von Schmelz-, Erstarrungs- und Umwandlungspunkten.

3. Verhalten der Körper in verschiedenen Gasen wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff u. a. m.

4. Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit und des Kristallisationsvermögens.

Bis zu Temperaturen von 1400° lassen sich alle Untersuchungen im polarisierten Lichte ausführen.

Die zu untersuchende Substanz wird in Form feiner Pulver, Schliffen von wenigen Quadratmillimeter Ausdehnung oder auch Splittern in das Quarzschälchen gebracht. Die Anwendung so geringer

[1]) A. L. Day und F. E. Wright, Amer. Journ. Sci. **27**, 43 (1909). Ueber andere Heizmikroskope vgl. die Literatur in dem Zentralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1910, 425, Fußnote.

Substanzmengen hat den Vorteil, daß völlig reines, kristallisiertes Material zur Verwendung gelangen kann.

Es ist sehr notwendig, auf Beimengungen zu achten, die schon in wenigen Prozenten den Schmelzpunkt wesentlich herabdrücken. Die Substanz muß vorher optisch und chemisch sorgfältig untersucht werden, damit größere Temperaturdifferenzen durch Anwendung möglichst reinen Materiales vermieden werden.

Vollständig glasfreie Proben werden dem Dünnschliffe unter dem Mikroskop mit Hilfe der Diamantnadel entnommen, mit Benzol, Alkohol und Aether vom Kanadabalsam befreit und in das Heizmikroskop gebracht.

Wenn die Temperatur auf etwa 1000° steigt, so tritt im Quarzschälchen langsam eine molekulare Umlagerung zu Tridymit ein und das Quarzschälchen wird trüb. Die Erfahrung hat gezeigt, daß durch das Kristallinischwerden des Quarzglases die Beobachtung keineswegs gestört wird.

Befürchtet man, daß das Quarzschälchen von der schmelzenden Substanz angegriffen wird, so kann man dasselbe mit Platinfolie auskleiden oder auch Platinschälchen verwenden. Bei Schmelzpunktbestimmungen an feinen Pulvern oder Splittern wird jede, auch die geringste Veränderung der Kristallumrisse auf der rotglühenden Pt-Unterlage wahrgenommen werden.[1]) Wünscht man überdies im polarisierten Lichte zu arbeiten, ohne sich als Unterlage des Quarzschälchens zu bedienen, so gibt man dem Dünnschliffe eine solche Ausdehnung, daß derselbe auf der Platinaufhängevorrichtung so aufliegt, daß die Mitte des Präparates gerade die Lötstelle des 0,2 mm starken Thermoelementes berührt. Wenn bei Benützung des Okulares II Präparat und Lötstelle scharf erscheinen, kann die Temperaturbestimmung mit Exaktheit durchgeführt werden. Diese letzte Methode eignet sich insbesondere zur Ermittelung der Umwandlungstemperaturen zweier fester Phasen, weil es möglich ist, Veränderungen der Doppelbrechung bis zu Temperaturen von 1400° zu beobachten. Bei vorsichtiger Erhitzung können selbst bei 1550° noch Interferenzfarben beobachtet werden. Da aber der Ofen bei Temperatursteigerungen über 1400° hinaus zu stark abgenützt und die Gefahr des Durchbrennens der Heizspirale eine zu große wird, soll 1400° als die Maximaltemperatur angesehen werden.

[1]) Manchmal treten auf der Folie Flecken auf, die bei hoher Temperatur die Beobachtung störend beeinflussen, man verwende daher stets reines ausgeglühtes Platin.

Im Heizmikroskop ist, sobald man die kritische Temperatur, bei der Aenderungen mutmaßlich vor sich gehen werden, erreicht hat, stetes Beobachten unerläßlich. Infolge der Viskosität der meisten Silikate bleiben selbst bei Substanzen, wie Anorthit, die Kristallkanten anfangs über den Beginn des Schmelzflusses hinaus erhalten, so daß leicht zu hohe Schmelzpunkte erhalten werden. Am Abrunden scharfer Ecken feinster Splitter wird man noch am sichersten den Eintritt einer beginnenden Veränderung konstatieren können. Auch die Doppelbrechung kann noch über den Schmelzbeginn hinaus erhalten bleiben und werden die Interferenzfarben erst dann verschwinden, wenn die Masse eine gewisse Flüssigkeit erreicht hat. So gelingt es z. B. Labrador von St. Paul, der bei 1280° schmilzt, bei rascher Erhitzung bis auf 1400° zu erhitzen, ohne daß die Doppelbrechung verschwindet. Für sehr viskose Substanzen, wie Albit, Adular, wird der Beginn der Zustandsänderung an und für sich schon nur durch Intervalle bis 50° C angegeben werden können.

Auch am Auftreten isotroper Flecken und undulöser Auslöschung im Präparat wird man das Fortschreiten des Schmelzprozesses studieren müssen.

Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrage pro Stunde 0,20 bis 0,40 Millivolt, das sind ungefähr 20—40° C. Von Zeit zu Zeit wird man die Temperatur durch 10—20 Minuten konstant belassen.

Auf genügenden Kontakt der Lötstelle des Thermoelementes mit dem Präparat ist zu achten, da hierdurch Fehler bis zu 50° C entstehen können.

Eine Tabelle, die man sich anlegt, gebe über Erhitzungsgeschwindigkeit und Veränderung des Kristallsplitters Auskunft; z. B.:

Tabelle

Zeit der Beobachtung	Ablesung am Galvanometer in Grad C	Zustand des Kristalles
$6^h\ 5^{min}$	1175 korr. 1185	Kristallsplitter unverändert.
$6^h\ 15^{min}$	1200 korr. 1210	Beginn des Schmelzprozesses an den Spaltrissen usw.

Der Schmelzprozeß beginnt meist vom Rande und von den Spaltrissen aus und dehnt sich langsam über die Oberfläche des

Präparates aus. Es entstehen Schmelzzentren meist an den Stellen, wo sich Einschlüsse befinden, und bei stärkerer Vergrößerung erkennt man im Kristall mit dem weiteren Fortschreiten des Schmelzens Glaseinschlüsse.

Mit dem Doelter'schen Heizmikroskop lassen sich Umwandlungspunkte mit ziemlich großer Genauigkeit festlegen. Man bringt einen vorher von Kanadabalsam gereinigten Dünnschliffsplitter auf die Platinaufhängevorrichtung und erhitzt in der oben vorgeschriebenen Weise sehr langsam. Zwischen gekreuzten Nikols wird durch die Aenderung der Doppelbrechung der Eintritt der Umwandlung zu konstatieren sein. Es werden aber die Interferenzfarben aller im Mikroskopofen erhitzten Dünnschliffpräparate beim Glühen verändert, so daß die Aenderung der Doppelbrechung nicht allein als Kriterium für eine Umwandlung angesehen werden darf. Man wird immer auch neben der Prüfung der Lichtbrechung eine konoskopische Untersuchung vornehmen und zu diesem Zwecke das Präparat aus dem Ofen entfernen müssen. Bei monotrop sich umwandelnden Mineralien kann dies ohne weiteres geschehen, aber auch bei enantiotrop verlaufenden Umwandlungen geschieht infolge der den Silikaten zukommenden Reaktionsträgheit die Rückverwandlung derart langsam, daß die Präparate unbedenklich aus dem Ofen genommen und nach dem sofortigen Abkühlen unter dem mineralogischen Polarisationsmikroskop untersucht werden können.

Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit mit dem Heizmikroskop.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird definiert als die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle, in bestimmten Richtungen gemessen, in Millimeter pro Minute. In den stark übersättigten Lösungen der Silikatschmelzen bilden sich meist nur nach der Längsachse entwickelte nadelige Kristalle, welche die Viskosität der umgebenden Schmelze am leichtesten überwinden.

Zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit im Heizmikroskop wird die flüssige Schmelze ca. zehn Minuten lang etwas oberhalb des Schmelzpunktes belassen, um dieselbe dünnflüssig zu bekommen. Die Erhöhung der Temperatur kann bis 20° betragen, dann wird rasch[1]) nahe bis unter den Schmelzpunkt abgekühlt, bis der Tem-

[1]) Bei rascher Abkühlung wird das Gebiet der Unterkühlung überschritten. Bei langsamer Abkühlung sind die Kristalle infolge der großen Viskosität der Schmelze für die Messung zu klein.

peraturpunkt erreicht ist, wo sich die ersten Kristalle bilden und nun wird bei konstant gehaltener Temperatur der Zuwachs der Kristalle pro Minute gemessen. Man verwendet das Mikrometerokular des Heizmikroskopes bei ausgezogenem Tubus ohne Einsatzmikroskop; das Okular ist für die gewählte Vergrößerung auszuwerten.

Man trägt sich nun die Maximaltemperatur, bis zu der erhitzt wurde, den Schmelzpunkt, den Beginn der Kristallausscheidung[1]) und den Kristallzuwachs pro Minute in eine Tabelle, nach der die Kurven angefertigt werden, ein.

Man wird mit einem und demselben Materiale erst mehrere Male die Messung vornehmen und das Durchschnittsresultat mehrerer Versuche graphisch so darstellen, daß auf die Abszissenachsen die Zeit in Minuten, auf die Ordinatenachsen, der Zuwachs der Kristalle in Hundertstel von Millimetern pro Minute aufgetragen wird.

Messung des Kristallisationsvermögens mit dem Heizmikroskop.

Das spontane Kristallisationsvermögen wird nach G. Tammann gemessen nach der Anzahl der in der Volumeinheit während der Zeiteinheit gebildeten Kristallisationskerne.

Das Kristallisationsvermögen ist abhängig von der Größe des Gefäßes. Man wird deshalb immer nur relative Messungen anstellen können, die aber immerhin eine vergleichsweise Schätzung des Kristallisationsvermögens der Mineralien zulassen.

Zur Ermittelung des Kristallisationsvermögens wird ein an das Doelter'sche Heizmikroskop angepaßtes Netzokular, das in seinem unteren Linsensystem eine quadratische Felderteilung von 0,5 mm Seitenlänge pro Feld besitzt, verwendet. Bei der üblichen Vergrößerung (Objektiv Nr. 00, 4 cm Abstand des Quarzschälchens vom Objektiv, 70 lin.) wird das Gesichtsfeld in 180 Maschen geteilt. Die Substanz wird in solcher Menge in das Quarzglasschälchen gebracht, daß mindestens 50 Maschen von der flüssigen Schmelze bedeckt erscheinen. Diese Zahl kann als Grundlage der Berechnung benützt werden.

Etwa 0,005 g des durch ein Leinwandfilter gepreßten Pulvers reinster ausgesuchter Mineralsubstanz werden in das Quarzschälchen

[1]) Dieser Punkt ist natürlich in jeder Weise von dem Grade der Unterkühlung abhängig.

eingewogen, bis zur vollständigen Flüssigkeit geschmolzen und in einem möglichst kleinen Zeitintervall auf die gewünschte Temperatur abgekühlt, wobei durch gelindes Klopfen an der Ofenwandung der Eintritt der Kristallisation zu beschleunigen versucht wird. Die Temperatur wird während zehn Minuten konstant gehalten und hiernach auf den nächsten Temperaturpunkt abgekühlt usf. Trägt man die Anzahl der Kerne auf die Ordinatenachse, die Temperaturen, bei denen die Zählung der Kerne erfolgt war, auf die Abszissenachse auf, so kann man aus den Kurven den Zuwachs der Kerne zwischen zwei bestimmten Zeitabständen, deren Wahl zufolge der genauen elektrischen Temperaturregulierung in der Hand des Experimentators liegt, entnehmen. Man wird künstliches Licht als Beleuchtungsquelle verwenden.

Bei solchen Mineralien, bei denen die Kristallisationsgeschwindigkeit (KG) größer ist als das Kristallisationsvermögen (KV), eignet sich diese Methode weniger gut, weil sich an Stelle von Sphärolithen rasch anschießende Nadeln bilden. Bei rascher Abkühlung wird man auch hier Kerne erhalten.

Leichtflüssige Silikate mit geringer Unterkühlung (kleine Viskosität, große Kristallisationsgeschwindigkeit, große Schmelzgeschwindigkeit): Na_2SiO_3, Li_2SiO_3, Pb-Silikate, Fe-Silikate, Mn-Silikate; die ebengenannten Silikate sind schwer überhitzbar und geben deutliche Haltepunkte in der Kurve. Leichter überhitzbare Silikate mit geringerer Kristallisationsgeschwindigkeit: Labrador, Diopsid, Anorthit.

Silikate mit der Kristallisationsgeschwindigkeit 0: Quarz, Albit, Orthoklas.

R. Nacken[1]) verwendet folgende Methode zur Bestimmung der Kristallisationsgeschwindigkeit und des Kristallisationsvermögens:

In einem Widerstandsofen, dessen Heizraum 3 cm tief, 1 cm breit und 15 cm lang ist, kommt ein Platinschiffchen von 8 cm Länge und 1 qmm Querschnitt. Das Schiffchen mit der Substanz wird auf gleichmäßige Temperatur gebracht und die Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmt, indem die Zeit ermittelt wird, in der nach dem Impfen der Fortschritt der Kristallisation bis zu einer bestimmten Marke erfolgt. Um den Fortschritt der Kristallisation besser sichtbar zu machen, wird von oben mit einer starken Lichtquelle beleuchtet. Die Methode eignet sich nur für solche Silikate, bei welchen

[1]) R. Nacken, loc. cit. 2568.

die Kristallisation rasch und deutlich vor sich geht (Pb_2SiO_4, Li_2SiO_3). Das Kristallisationsvermögen kann gemessen werden, indem man eine dünne ca. 0,5 mm dicke Schicht des Silikates auf einem Platinblech ausbreitet und in einem mit einer Glimmerplatte abgedeckten elektrischen Widerstandsofen erhitzt. Zur Einführung des Impfkeimes dient ein Porzellanrohr, das dicht über der Schmelze endigt. Es wird nun die Zeit bestimmt, die der Fortschritt der Kristallisation bis zu einem auf dem Blech eingeritzten Kreis in Anspruch nimmt. Zur Bestimmung der Keimbildung wird die Substanz bei der gewählten Temperatur eine gemessene Zeit erhitzt, dann rasch aus dem Ofen entfernt und mikroskopisch untersucht.

Bei mineralogischen Arbeiten ist es oftmals notwendig, die Schmelz- und Kristallisationsversuche unter Ausschluß der Luft in Gasen vorzunehmen; der von C. Doelter konstruierte Gasofen ist so gebaut, daß das Gas von unten eingeleitet wird, im Heizrohr zirkuliert und oberhalb des Heizrohres den Ofen verläßt. Die beiden Quarzglasplatten verhindern das Entweichen der Gase.

Sehr wichtig ist es, reine Gase zu verwenden.

Ueber die Gewinnung reiner Gase siehe R. Luther, Physikochemische Messungen S. 250. Die Herstellung der wichtigsten für mineralogische Zwecke in Verwendung kommenden Gase sei hier angeführt:

Reinen Sauerstoff erhält man durch schwaches Erhitzen von reinem $KMnO_4$. Durch konzentrierte reine H_2SO_4 läßt sich das Gas von Wasser befreien. Der Sauerstoff aus der Bombe kann N, Ar, CO_2, H und H_2O enthalten und ist daher nicht zu empfehlen. Der aus $KClO_3$ hergestellte Sauerstoff muß von Cl und Cl-Oxyden durch rotglühendes Ag, von CO_2 durch KOH und von Wasser durch H_2SO_4 befreit werden.

Reinen Wasserstoff erhält man aus chemisch reinem Aluminium und Wasser, dem etwas $HgCl_2$ beigesetzt ist. Die Geschwindigkeit läßt sich durch Temperaturregulierung auf dem Wasserbade einstellen. So gewonnener Wasserstoff braucht meist nur getrocknet zu werden. Sauerstoff entfernt man mittels Pyrogallols oder glühenden Kupfers.

Stickstoff aus der Bombe muß von O und CO_2 befreit werden. Das Ar stört nicht. Durch alkalische Pyrogallollösung kann das Gas gewaschen werden. Reiner Stickstoff wird gewonnen, indem man auf Kupferdrehspäne HNO_3 (Dichte 1,2) tropfen läßt und das entwickelte Stickoxyd durch wässeriges NH_3

(Dichte maximal 0,92), hernach über eine Kupferdrahtnetzrolle, die im Hartglasrohr stark erhitzt wird, leitet. Dann wird der Ammoniaküberschuß mittels verdünnter Schwefelsäure entfernt und das Gas über Kali und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Stickoxydul gewinnt man aus Ammonnitrit ($KNO_2 + NH_4Cl$) in wässeriger Lösung bei ca. 100°. Das Gas ist mittels Kali zu reinigen und durch H_2SO_4, eventuell P_2O_5 zu trocknen.

Stickoxyd erhält man am einfachsten durch Zerfall der salpetrigen Säure. Man läßt konzentrierte H_2SO_4 langsam in sechsprozentige $NaNO_2$-Lösung einfließen, trocknet das Gas und reinigt es durch Destillation.

Stickoxydul und Stickoxyd sind aus O-freien Apparaten, in sogenannten Gasentwicklern[1]) zu erzeugen.

Ammoniak ist in Bomben käuflich und kann die Bestandteile der Luft enthalten. Man erhält das Gas am besten aus nicht zu feinpulverigem Ammoniumkarbonat, dem man groben Sand als Auflockerungsmaterial beigemischt hat, und Kalk und erwärmt. Durch bloßes Auskochen von Ammoniakflüssigkeit erhält man immer Wasserdampf mit. (Ueber besonders reines Gas siehe R. Luther, S. 251.)

Kohlendioxyd aus der Bombe enthält Wasser und die Bestandteile der Luft. Bei der Entwickelung aus Marmor und HCl ist der O und das H_2O (mittels konzentrierter Schwefelsäure und Kalziumchlorid) und die mitgerissene HCl (mittels Kupfersulfat) zu entfernen.

Reines Kohlendioxyd erhält man durch Erhitzen von Na_2CO_3 in einem Rohr, aus dem die Luft vertrieben ist.

Ein Gemisch von einem Teil dieses Salzes mit drei Teilen Kaliumbichromat entwickelt bei vorsichtigem Erhitzen zur Schmelzung im Hartglas einen gleichmäßigen Strom reinen Kohlendioxydes.

Kohlenoxyd, aus Oxalsäure und Schwefelsäure entwickelt, ist von Kohlendioxyd zu befreien.

Chlor wird aus karbonatfreiem Braunstein und Salzsäure entwickelt und mittels entwässerten Kupfersulfates getrocknet. Der Gasstrom darf nicht zu schnell gehen und die Apparate dürfen weder durch Kautschuk noch durch Kork verbunden werden.

Chlorwasserstoff: Chlornatrium wird in einem Hartglaskolben erhitzt und durch langsam zutropfende konzentrierte Schwefel-

[1]) Siehe Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, 3. Aufl. (Leipzig 1910), 253.

säure zersetzt. Wenn die Ausgangsstoffe rein sind, so braucht das Gas nur getrocknet zu werden.

Schwefeldioxyd ist flüssig in Bomben oder starken Glasflaschen käuflich. Es ist nach Trocknung für die meisten Zwecke verwendbar.

Schwefelwasserstoff wird rein aus einem Gemisch von Chlormagnesium und Kalziumsulfid durch Auftropfen von Wasser entwickelt und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

7. Kapitel.

Leitfähigkeitsmessungen.

Die elektrische Leitfähigkeit der Minerale interessiert den Mineralogen am wenigsten um ihrer selbst willen, sondern vielmehr wegen der vielen Beziehungen, die zwischen dieser und anderen physikalischen Eigenschaften bestehen. Die diesbezüglichen Untersuchungen[1]) reichen ziemlich weit zurück und wurden aus den verschiedensten Gründen gemacht.

Soll der Mineraloge elektrische Leitfähigkeitsmessungen vornehmen, muß er drei Möglichkeiten ins Auge fassen: Die Bestimmung an Salzlösungen und geschmolzenen Salzen, an größeren Stücken und an Pulvern.

1. Ueber die Leitfähigkeitsmessungen an Salzlösungen und geschmolzenen Salzen soll hier nicht gesprochen werden, weil darüber je eine ausgezeichnete und ausführliche Anleitung[2]) vorliegt.

2. Stehen größere Mineralstücke zur Verfügung und sollen die Untersuchungen nicht bis zu den im Platin-Widerstandsofen erreichbaren Temperaturen ausgedehnt werden, so schneidet man prismatische Stücke aus und preßt sie entweder zwischen zwei Elektroden ein oder überzieht die beiden Endflächen galvanisch mit einem Metallüberzug, an die die Leitungsdrähte angelötet werden.

---

[1]) C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie **1**, 724 ff. (Dresden 1912). — C. Doelter, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **117**, I (1908), und **118**, I (1910); Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 35 (1908); Zeitschr. f. anorg. Chem. **67**, 387 (1910).

[2]) F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte (Leipzig 1898), und R. Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze; Monographien über angewandte Elektrochem. **20, 21, 22** (Halle a. S. 1905).

Im allgemeinen muß man froh sein, wenn sich aus dem Mineral hinlänglich große Platten [1]) schleifen lassen. Eine quadratische Platte von 10 mm Seitenlänge und 1 mm Dicke wäre sehr empfehlenswert, bei seltenen Mineralien [2]) lassen sich aber auch an kleineren Platten recht brauchbare Messungen erzielen.

Da jedes andere Metall entweder sich oxydieren oder schmelzen würde, kommen als Elektroden vor allem solche aus Platin in Betracht; sie sollen etwas größer als die Platte sein, damit sie stets die ganze Oberfläche bedecken (Fig. 35).

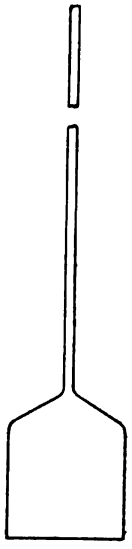


Fig. 35

Die Platte wird entweder mittels einer Ni-Schraube oder bei Temperaturen, denen die Schraube nicht mehr standhalten kann, in einen Block aus reinem Kaolin (Fig. 36) zwischen die Elektroden festgeklemmt. Die Elektroden werden durch Glimmerplättchen vor Berührung mit der Schraube geschützt (Fig. 37).

Die Schraube ist einer gewöhnlichen Schlauchklemme nachgemacht und darf nicht zu schwach gehalten sein.

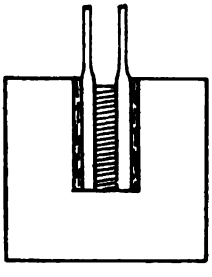


Fig. 36

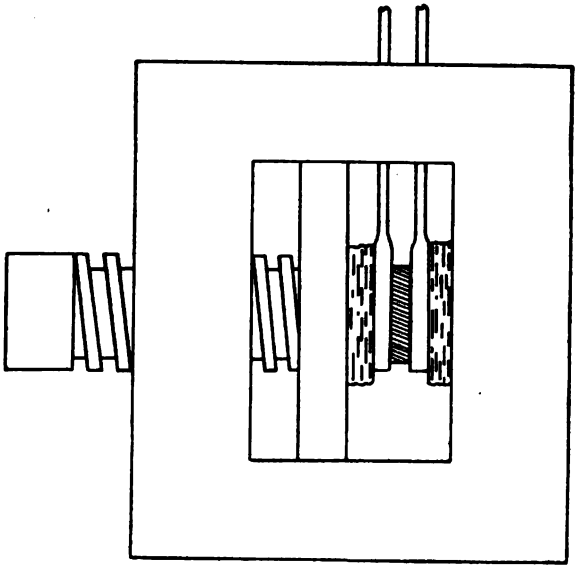


Fig. 37

[1]) Solche Platten werden von der Firma Dr. Steeg & Reuter in Homburg v. d. Höhe hergestellt.

[2]) C. Doelter, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **119**, I (1911).

Mineralplatte und Elektroden sollen möglichst genau planparallel geschliffen sein, daß auch ohne zu großen Druck schon innige Berührung stattfindet; die meisten Platten würden bei großer Pressung zerspringen. Der Block ist ungefähr 30 mm lang, 10 mm breit, 15 mm hoch und hat einen 3—4 mm breiten, 11 mm langen und 11 mm tiefen Spalt, in den die Elektroden, zwischen welchen die Mineralplatte liegt, durch Glimmerplatten so festgeklemmt werden, daß möglichst innige Berührung erzielt wird.

Oft wird es vorteilhaft sein, die beiden Grundflächen der Mineralplatte mit Blattgold zu überziehen. Freilich bleibt es zweifelhaft, ob sich dadurch der Uebergangswiderstand merklich verkleinern läßt.

Bei höherer Temperatur schwindet der Kaolin, die Elektroden und die Glimmerplatten dehnen sich aus, sodaß die Uebergangswiderstände praktisch Null werden.

3. Für gepulverte Mineralien eignen sich Tröge aus Kaolin, Marquardt'scher Masse oder einem anderen feuerbeständigen schlechten Leiter von 10 mm Tiefe, 10 mm Breite und 20 mm Länge und 3—5 mm Wandstärke. Man trachtet, die Elektroden durch das Pulver möglichst innig im Trog festzuklemmen. Es empfiehlt sich, den Tiegel gehäuft zu füllen, da die Pulver bei der Erhitzung schwinden. Bei einiger Uebung läßt sich das Anfüllen so ausführen, daß bei den Meßtemperaturen der Trog genau eben voll ist. Jedenfalls muß man nach Beendigung der Messung die Größe des zusammen gesinterten Pulvers ausmitteln, um die Berechnung mit einiger Sicherheit machen zu können. Freilich darf nicht vergessen werden, daß die Leitfähigkeit des Troges sich mit der Temperatur ändert. Dieser Fehler läßt sich teilweise eliminieren, indem man mit Benützung eines Pulvers von bekannter Leitfähigkeit den Einfluß der Leitfähigkeit des Troges experimentell ermittelt[1]).

Der Trog wird zweckmäßig durch Glimmerplatten isoliert, die erst oberhalb 1100° merklich leitend werden (Fig. 38).

Der Einfluß der Gefäßwände wird Null, wenn man das Versuchsgefäß aus Platin herstellt und als die eine Elektrode benützt. Nun

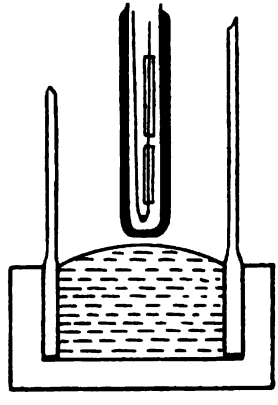


Fig. 38

[1]) C. Doelter, Ueber die Dissoziation der Silikatschmelzen; Kais. Akad. d. Wissensch., Mathem.-naturw. Klasse **116** (1907).

taucht aber eine andere, gewiß nicht geringere Schwierigkeit auf. Wie sollte man die andere Elektrode gestalten, daß sie immer in derselben Entfernung vom Gefäß gehalten wird und auf das Pulver stets denselben Druck ausüben kann?

H. v. Wartenberg[1]) konstruierte eine neue Kontaktvorrichtung. In ein 25 mm langes, 12 mm weites durchsichtiges Quarzrohr wird ein Messingstopfen eingekittet mit einer Wasserkühlung und Gaseinlaß. Von ihm hängt angelötet der aus Nickel gearbeitete Kristallhalter herab. Kreuzförmig dazu ist eine gleiche Nickelgabel eingehängt, so daß zwischen die mit Platin gefütterten Balken beider Gabeln der Kristall gebracht werden kann. Die untere Gabel trägt Gewichte, so daß ein konstanter Druck auf den Kristall ausgeübt werden kann. Der Apparat läßt sich bequem in einen senkrecht stehenden Pt-Röhrenofen unterbringen. Uebergangswiderstände werden sich jedoch auch hier nicht ganz vermeiden lassen.

Die Widerstandsmessung wird man wohl ausnahmslos mit Wheatston'scher Brücke, Wechselstrom und Telephon ausführen. Ueber das Prinzip der Brückenschaltung gibt jedes Lehrbuch der Physik[2]) Auskunft.

Bekanntlich unterscheidet man zwischen Elektronen- oder metallischer und Ionen- oder elektrolytischer Leitung, je nachdem beim Durchgang eines elektrischen Stromes im Leiter Polarisationsspannung auftritt oder nicht. Schickt man durch die Lösung eines Elektrolyten, z. B. H_2SO_4, den Strom einer konstanten Stromquelle (Ladestrom), so bemerkt man, daß die Stromstärke eine Weile abnimmt und erst nach einiger Zeit konstant bleibt. Man stellt sich vor, daß an der Kathode H-Ionen, an der Anode SO_4- bez. O-Ionen des Lösungsmittels frei werden, wodurch ein galvanisches Element von bestimmter Spannung (Polarisationsspannung) zustande kommt.

Was man ursprünglich nur für gelöste Elektrolyte möglich hielt, wurde aber unzweideutig auch an festen Salzen beobachtet. Viele Mineralien gelten nach diesem Gesichtspunkt längst als Salze; andere aber zeigen ein ganz anderes elektrisches Verhalten, als man nach ihrer chemischen Konstitution voraussagen zu können glaubte.

Wegen dieser Tatsache empfiehlt es sich, mit jeder Leitfähigkeitsmessung zugleich die Untersuchung über die Natur der Leitung zu

---

[1]) H. v. Wartenberg, Physik. Zeitschr. **13**, 1123 (1912).

[2]) F. Kohlrausch und F. Kohlrausch und L. Holborn, loc. cit.

machen. Unsere Fig. 39 zeigt eine Schaltung, nach der mühelos Größe und Art der Leitfähigkeit unmittelbar nacheinander untersucht werden können.

Im Ofen O befindet sich das zu untersuchende Mineral. Die Elektroden sind in leitender Verbindung mit den mit Hg gefüllten Näpfen 2 und 2′. Von den Näpfen 1 und 1′ führen Leitungen zur Brücke, deren Schaltung aus der Figur ersichtlich ist[1]). H ist das Telephon, J die Stromquelle des Wechselstroms: ein von ein oder zwei Chromsäureelementen betriebenes Induktorium.

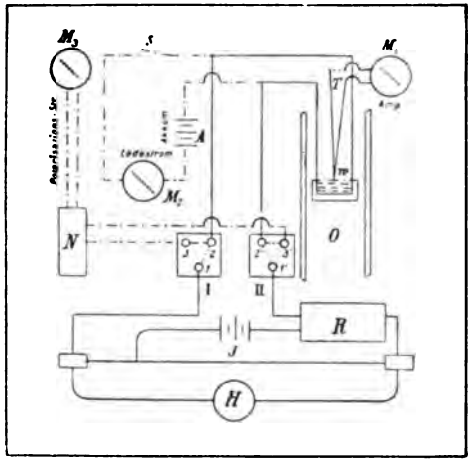


Fig. 39

Von den Näpfen 3 und 3′ führen Leitungen über den Nebenschluß N zum Galvanometer M_3. Aus der Akkumulatorenbatterie A kann durch Schließung des Stromschlüssels S der durch das Amperemeter M_2 gemessene Ladestrom in das Mineral geschickt werden. T ist das Thermoelement, dessen Strom am Amperemeter M_1, das vorteilhaft eine Celsius-Gradeinteilung trägt, abgelesen wird.

Bevor man an eine Widerstandsmessung schreitet, muß die Ofentemperatur so reguliert werden, daß sie voraussichtlich während der Dauer der Messung konstant bleibt.

Um eine Widerstandsmessung auszuführen, werden durch Drahtbügel die Näpfe 2 und 2′ mit 1 und 1′ verbunden, das Induktorium erregt und an der Brücke in bekannter Weise die Einstellung bestimmt, bei der das Telephon zum Schweigen kommt oder ein Ton-Minimum aufweist.

Um nicht Gefahr zu laufen, daß sich die Temperatur ändert, wird unmittelbar darauf die Messung der Polarisationsspannung vorgenommen. Dazu werden die die Hg-Näpfe untereinander verbindenden Drahtbügel entfernt und durch Schließung des Stromschlüssels S der Strom des Akkumulators A während einer mit der Uhr gemessenen Zeit — ein bis fünf Minuten — durch das Mineral geschickt. Je nachdem die Stromstärke des Ladestromes konstant

[1]) Nähere Aufschlüsse finden sich z. B. in F. Kohlrausch, Lehrb. d. Prakt. Physik, 11. Aufl. (Leipzig 1910).

bleibt oder nicht, läßt sich schon das Fehlen oder Stattfinden einer elektrolytischen Dissoziation vermuten.

Ist die Ladung beendet, wird der Schlüssel S geöffnet, rasch die Näpfe 2 und 2′ und 3 und 3′ verbunden und eine allfällige Polarisationsspannung kann sich in dem hochempfindlichen, im Nebenschluß liegenden Spiegelgalvanometer M_s ausgleichen.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß dieser Entladestrom nicht unbedingt ein Polarisationsstrom sein muß. Der Ladestrom kann auch den thermischen Zustand des Minerals beeinflussen und dadurch an den beiden Elektroden eine Potentialdifferenz hervorrufen, welche Erscheinung unter dem Namen Peltier-Effekt bekannt ist.

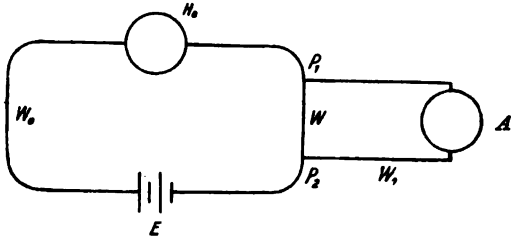


Fig. 40

Zum Verständnis der Nebenschluß-Schaltung diene die Fig. 40. W_0 sei ein homogener, stromdurchflossener Leiter (Kupferdraht), E die Elektrizitätsquelle (ein galvanisches Element), A ein Strommesser. Zwischen irgend zwei Punkten des Leiters herrscht eine Potentialdifferenz e, die von ihrer Entfernung oder — allgemeiner — vom dazwischen liegenden Widerstand abhängig ist. Werden zwei solche Punkte P_1 und P_2, zwischen denen der bekannte Widerstand W liegt, durch eine zweite homogene Leitung W_1 verbunden, so verteilt sich nach dem Kirchhoff'schen Gesetz der Strom in den beiden Stromwegen W und W_1 so, daß die Bedingungen erfüllt sind:

$$I_0 = i + i_1 \quad \text{und} \quad i : i_1 = \frac{1}{W} : \frac{1}{W_1}.$$

Daraus ergibt sich schließlich:

$$I_0 = i \cdot \frac{W + W_1}{W} = i\,a.$$

a heißt Abzweigungsfaktor. Der Bruch wird besonders einfach, wenn für W die Werte: $\frac{W_1}{9}$, $\frac{W_1}{99}$, $\frac{W_1}{999}$ gewählt werden.

Eine sehr praktische Anordnung zeigt Fig. 41. Die beiden Pole der Stromquelle — in unserem Fall das Mineral — werden durch einen Stöpsel-Rheostaten, der tunlichst kleine und große Widerstandsspulen enthalten soll, geschlossen. Von der Klemme K des Rheostaten

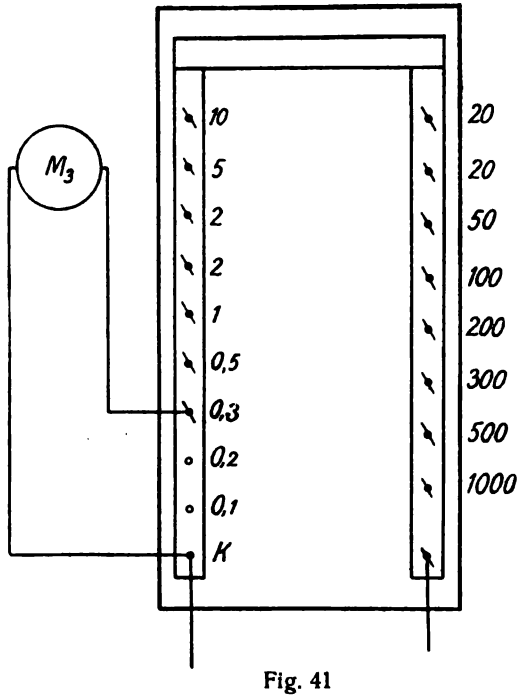


Fig. 41

führt ein zweiter Leitungsdraht zu einer Klemme des Galvanometers M_3. An einen Stöpsel des Rheostaten wird ein Stück Draht angelötet, der mit der zweiten Klemme des Galvanometers M_3 verbunden wird.

Dieser Stöpsel läßt sich rasch so einstecken, daß zwischen ihm und der Klemme K ein bekannter Widerstand (in der Fig. 0,3 R) liegt.

III. Abschnitt.

Optische Untersuchungsmethoden.

In diesem Kapitel soll keine Uebersicht über alle in der Mineralogie und Petrographie gebräuchlichen optischen Methoden gegeben werden, sondern es sollen vielmehr nur jene Methoden herausgegriffen werden, welche besonders häufig, weiters mit Aufwendung geringer Apparatur und in verhältnismäßig kürzerer Zeit angewendet werden können. Es kommen da zunächst die in der Petrographie üblichen Methoden in Betracht, und da dieselben in erster Linie von F. Becke erweitert und ausgebaut wurden, so werden seine Methoden den meisten Raum in dieser kurzen Darstellung einnehmen müssen. Diese Methoden sind in einer Reihe von Publikationen niedergelegt, die an den entsprechenden Stellen des Abschnittes erwähnt werden.

Es ist von diesen Publikationen in dem vorliegenden Abschnitt in weitestem Umfange Gebrauch gemacht worden; weiter sind aber auch die Aufzeichnungen benutzt worden, die sich Verfasser bei der persönlichen Einführung in die optischen Untersuchungsmethoden durch Herrn Prof. F. Becke, als seinen hochverehrten Lehrer, gesammelt hat. Es gibt aus diesem Grunde der Abschnitt eine gedrängte Uebersicht über die in seinem Institut in Wien geübten optischen Methoden[1]).

Herrn Professor M. Stark verdankt der Verfasser gleichfalls zahlreiche Anregungen, sowie eine Textfigur; hierfür sei auch an dieser Stelle wärmstens gedankt.

Alle mikroskopischen Untersuchungen werden mit mineralogischen Mikroskopen vorgenommen, das sind solche, bei denen unter dem Objekttisch eine Vorrichtung zur Erzeugung polarisierten Lichtes und oberhalb des Objektives gleichfalls eine derartige Vor-

[1]) Herrn Prof. F. Becke ist der Verfasser für die gütige Erlaubnis, die Reihe seiner Publikationen weitgehend benützen zu dürfen, und namentlich für die liebenswürdige Erteilung der Berechtigung, die Originalabbildungen zum Abdruck bringen zu dürfen, zu größtem Danke verpflichtet.

richtung angebracht ist. Und zwar sind beide derart gegeneinander zu fixieren, daß ihre Schwingungsrichtungen aufeinander senkrecht stehen, wobei wir unter der Schwingungsrichtung jene Richtung verstehen, in welcher das nach dem Durchgang durch die Polarisationsvorrichtung polarisierte Licht schwingt. Die oberhalb des Objektivs angebrachte Vorrichtung dient dazu, um die nach dem Austritt aus einer doppeltbrechenden Kristallplatte in zwei aufeinander senkrechten Ebenen schwingenden Strahlen, die infolgedessen nicht zur Interferenz gelangen können, auf dieselbe Schwingungsebene, nämlich die dieser Vorrichtung, zurückzuführen und so die Beobachtung von Interferenzerscheinungen zu ermöglichen. Da auf diese Weise erst die in dem Kristall herrschenden optischen Verhältnisse sichtbar gemacht und analysiert werden, wird diese obere Vorrichtung „Analysator" genannt, während die untere, die uns das polarisierte Licht liefert, den Namen „Polarisator" erhalten hat.

Als Polarisator und Analysator verwendet man im Mikroskope sogenannte Nicol'sche Prismen, welche aus zwei verkitteten Kalkspatprismen bestehen, die derart aus natürlichen Kalkspatrhomboedern geschnitten werden, daß von den beiden durch Doppelbrechung entstehenden Strahlen der eine, und zwar der ordentliche, durch Totalreflexion an der Verkittungsfläche der beiden Prismen so abgelenkt wird, daß er nicht das Objekt passiert und nicht in das Auge gelangt. Der außerordentliche Strahl dagegen geht durch beide Teile des Prismas durch; das polarisierte Licht besteht also aus den außerordentlichen Strahlen, die aus dem Nicol'schen Prisma austreten.

Mit Hilfe eines derart ausgestatteten Mikroskopes und einiger Nebenapparate lassen sich nun eine Reihe von Untersuchungen durchführen, welche zur eindeutigen Bestimmung der zu untersuchenden Produkte führen.

Bei allen diesen Arbeiten kommt es darauf an, möglichst gute quantitative Merkmale zu sammeln. Natürlich handelt es sich nicht um absolut quantitative Merkmale, — die zu erreichen ist unmöglich —, doch soll man bestrebt sein, die Fehlergrenze zu ermitteln, mit der die einzelnen Messungen behaftet sind. Keinesfalls darf man sich mit Rücksicht darauf, daß eine absolut quantitative Arbeit unmöglich ist, dazu verleiten lassen, nur qualitativ zu arbeiten. Nur auf diese Weise wird das System „reproduzierbar", wie F. E. Wright[1]) sagt.

[1]) F. E. Wright, Neues Jahrb. f. Min. usw., Beil.-Bd. 35, 755 (1913).

1. Kapitel.

A. Beobachtungen im parallelen polarisierten Licht.

Wenn wir von den Erscheinungen der Doppelbrechung absehen, so wären zunächst die Messung von Längen, die Messung von Winkeln, sowie die Ermittlung der Dicke eines Präparates in Betracht zu ziehen. Die Untersuchung wird entweder im Dünnschliff des erhaltenen Produktes (etwa einer Schmelze) oder aber im Pulverpräparat vorgenommen. Als Einbettungsflüssigkeit für Pulverpräparate empfiehlt sich das Benzol mit einem Brechungsquotienten von 1,501 (ungefähr), welches sehr rasch verdunstet, so daß man das ursprüngliche Pulver wieder in trockenem Zustande erhält. Zudem ist das Benzol eine beim Gebrauche des Mikroskopes ganz unentbehrliche Flüssigkeit, die sowohl bei der Bestimmung des Brechungsquotienten wie auch bei der Bestimmung von spezifischem Gewicht und weiter zum Reinigen der Metallteile des Mikroskopes in Betracht kommt, also eine Universalflüssigkeit darstellt. Vor jeder Untersuchung muß man das Instrument, mit welchem man arbeitet, einer Prüfung unterziehen, ob es jenen Anforderungen entspricht und jene Voraussetzungen erfüllt, die man im Interesse des genauen Arbeitens machen muß; das Mikroskop muß justiert und zentriert werden.

Justierung und Zentrierung des Mikroskopes.

Wenn alle Linsen des Mikroskopes entfernt sind, richtet man es gegen die Sonne, um zu prüfen, ob die beiden Nikols gekreuzt sind. Ist dies der Fall, so sieht man die Sonnenscheibe matthell auf dunklem Grund; ganz geringfügige Abweichungen sind auf diese Weise erkennbar. Sodann erprobt man an einem gerade auslöschenden Blättchen, ob die Fäden des Fadenkreuzes den Schwingungsrichtungen der Nicols parallel gehen; bei einem Spaltblättchen von Anhydrit beispielsweise muß bei Dunkelstellung des Präparates strenge Parallelstellung der Fäden des Fadenkreuzes und der Spaltrisse vorhanden sein.

Ebenso muß bei jedesmaligem Objektivwechsel das Mikroskop mit Hilfe der Zentrierschrauben zentriert werden; man bringt den Punkt, um welchen sich bei der Tischdrehung das Präparat dreht, der also in Ruhe bleibt, durch Verschiebung des Objektives mit Hilfe der Zentrierschrauben in den Mittelpunkt des Fadenkreuzes.

Man kann auch einen Punkt auf das Fadenkreuz einstellen und den Mittelpunkt des Kreises, den dieser Punkt bei Drehung um 360° beschreibt, in den Mittelpunkt des Fadenkreuzes einstellen.

Die Messung von Längen

wird am zweckmäßigsten mit einem Mikrometerokular vorgenommen, das man vorher eicht. Es wird auf den Objekttisch ein mit einer feinen Teilung versehener Objektträger aufgelegt (etwa ein Millimeter in hundert Teile), und dann für die verschiedenen Vergrößerungen festgestellt, wieviel Teile des Mikrometerokulares etwa einem Millimeter der Teilung auf dem Objektträger entsprechen. Bei verschiebbaren Schlittentischen ist der Betrag der Verschiebung meist direkt in Millimetern ablesbar, größere Dimensionen lassen sich daher in Annäherung durch die Einstellung der Endpunkte der zu messenden Strecke auf das Fadenkreuz ermitteln.

Messung der Dicke eines Präparates.

Die Messung der Dicke eines Präparates erfolgt derart, daß man zunächst auf die Oberfläche des betreffenden Objektes, die sich beispielsweise in einem Dünnschliffe immer durch die kleinen Staub- oder auch Schmirgelkörnchen erkennen läßt, einstellt, dann auf die Unterseite des Objektes einstellt und nun den Betrag der Drehung an der Mikrometerschraube, die zu diesem Zweck geteilt sein muß, abliest. Ist die Teilung bereits geeicht, so erhält man unmittelbar den Betrag der Senkung, wenn nicht, wird die Eichung derart durchgeführt, daß man auf einem Sphärometer die Dicke eines Deckgläschens bestimmt und nun mit diesem Gläschen von bekannter Dicke die Skala eicht. Der so gefundene Wert muß nun noch mit dem Brechungsquotienten multipliziert werden; bei anisotropen Mineralen wird der mittlere Brechungsquotient benutzt. Um den toten Gang der Mikrometerschraube auszuschalten, müssen die Einstellungen immer durch Drehung im selben Sinne erreicht werden; außerdem sollen verschiedene Gebiete der Schraube nacheinander verwendet werden. Die Einstellung muß stets derart erfolgen, daß man dabei das Fadenkreuz des Okulares scharf sieht, weil dadurch eine verschieden starke Krümmung der Augenlinse vermieden wird. Die Beobachtung ist mit möglichst starkem Objektiv auszuführen; bei der Verwendung von Immersionssystemen ist das Produkt aus scheinbarer Dicke und Brechungsquotient des Minerales durch den Brechungsquotienten der Immersionsflüssigkeit zu dividieren.

Die Messung von Winkeln

wird derart vorgenommen, daß man, wenn es sich beispielsweise um den Winkel zwischen zwei Kanten eines kleinen Kriställchens handelt, zunächst die eine Kante parallel dem einen Faden des Fadenkreuzes im Okular stellt, diese Stellung am Nonius des Tisches abliest, sodann durch Drehung des Tisches die andere Kante diesem Faden parallel einstellt und die dazu nötige Drehung durch abermaliges Ablesen am Tischkreise erfährt. Dieser so gemessene Winkel entspricht dem Innenwinkel der beiden Flächen, während man am Goniometer den Außenwinkel mißt. Hat man gut entwickelte Kriställchen zur Verfügung, so wird es sich als nötig erweisen, die Winkel der auftretenden Kristallflächen zu messen und so ein Bestimmungsmerkmal zu ermitteln.

Bevor wir zur Besprechung jener Methoden übergehen, mit Hilfe derer wir die optischen Konstanten der zu untersuchenden Produkte sowie ihre Zugehörigkeit zu den einzelnen Kristallsystemen feststellen, wollen wir uns daran erinnern, wann die Erscheinungen der Doppelbrechung an Mineralien auftreten und wie sich dieselben äußern.

Es gibt im Mineralreiche in optischer Beziehung zwei große Gruppen; die eine umfaßt die optisch isotropen Körper, die andere die optisch anisotropen. Zu den optisch isotropen Substanzen gehören zunächst alle gelartigen, amorphen Substanzen, weiter aber auch die im regulären System kristallisierenden Minerale, welche gleichfalls für den Durchgang des Lichtes in allen Richtungen gleiche Verhältnisse darbieten. Diese Körper zeigen in keiner Richtung eine Doppelbrechung des Lichtes; wenn man Platten von derartigen Mineralen auf den Objekttisch bringt, durch Einschalten der beiden Nicols mit aufeinander senkrecht stehenden Schwingungsrichtungen Dunkelheit des Gesichtsfeldes erzeugt, so rufen diese Körper in keiner Stellung eine Aufhellung des Gesichtsfeldes hervor.

Dagegen zeigen die Platten doppelbrechender Minerale, wenn man sie bei gekreuzten Nicols auf den Objekttisch bringt, in vier Stellungen eine Aufhellung des Gesichtsfeldes, während in vier Stellungen, die nach jemaliger Drehung um 90° erreicht werden, wiederum Dunkelheit eintritt. Es gibt nämlich in jeder doppelbrechenden Platte zwei Richtungen, in welchen die beiden durch Doppelbrechung entstehenden Strahlen schwingen, diese beiden Schwingungsrichtungen stehen aufeinander senkrecht. Verlaufen nun die Schwingungsrichtungen in der Platte parallel denen der beiden

Nicols, so schwingt das aus dem Polarisator austretende Licht in der Kristallplatte in derselben Ebene und wird, da die Schwingungsrichtung des oberen Nicol'schen Prismas senkrecht dazu verläuft, hier total vernichtet. Gehen jedoch die Schwingungsrichtungen nicht parallel, so entstehen infolge der Doppelbrechung der Platte zwei Strahlen, die mittels des Analysators zur Interferenz gebracht werden und bei Beobachtung mit weißem Lichte eine Interferenzfarbe geben.

Interferenzfarben.

Je nach der Größe der Verzögerung, welche der eine Strahl gegenüber dem anderen erleidet, oder was das gleiche ist, je nach dem Gangunterschied der beiden Strahlen ist die entstehende Interferenzfarbe eine andere. Die herrschenden Verhältnisse lassen sich am besten beobachten, wenn man einen Keil eines Minerals bei gekreuzten Nicols derart auf den Objekttisch legt, daß seine Schwingungsrichtungen mit denen der Nicols 45° einschließen. An dem dünnen Ende des Keils tritt ein schwarzgrauer Ton auf, der in der Richtung gegen das dicke Ende in einen hellgrauen, weißen, dann gelben, orangeroten, purpurroten Ton übergeht. Auf diese farbigen Streifen, die kontinuierlich ineinander übergehen und die man als Farben I. Ordnung bezeichnet, folgen der Reihe nach folgende Töne: blau, grün, gelb, rot; diese Farben bezeichnet man als Farben II. Ordnung, auf sie folgen die Farben der III. und höheren Ordnungen, die in der gleichen Reihenfolge auftreten, aber immer mehr an Intensität abnehmen. Es ist wichtig und nicht schwer, die Farben der einzelnen Ordnungen auseinanderzuhalten; so ist das Gelb I. Ordnung ein Bräunlich-Orangegelb, das Gelb II. Ordnung ein Zitronengelb, das Rot I. Ordnung ein dunkles Purpurrot, das Rot II. Ordnung und der höheren Ordnungen bedeutend blasser, das Grün II. Ordnung ist ein blasseres Gelbgrün, das Grün III. Ordnung ein sattes, leuchtendes Grün. Bei Beleuchtung mit einfarbigem Lichte treten je nach der Wellenlänge des verwendeten Lichtes in wechselndem Abstande helle und dunkle Streifen auf; dadurch, daß der Gangunterschied für die einzelnen Farben des Spektrums an verschiedenen Stellen die Größe von Vielfachen der halben Wellenlänge erreicht, wodurch dann abwechselnd Helligkeit oder Dunkelheit für die einzelnen Farben zustandekommt, entstehen die soeben besprochenen Mischfarben. Weil der Analysator nur entgegengesetzt gerichtete Schwingungen zur Interferenz bringt, erhöht sich der im Mineral entstehende Gangunterschied je um eine halbe Wellenlänge.

Eine eingehende Darstellung und Erklärung des Zustandekommens dieser Interferenzfarben findet sich bei F. Becke[1]); da die Höhe der Interferenzfarbe einmal abhängig ist von der jedem Mineral eigentümlichen Fähigkeit, die beiden Strahlen in bestimmtem Grade gegeneinander zu verzögern, dann auch von der Dicke des Minerals und schließlich von der Richtung innerhalb des Kristalles, in welcher der betreffende Durchschnitt geführt ist, so lassen sich auf jeden dieser drei Umstände durch die Beobachtung der Interferenzfarben Schlüsse ziehen, wenn die beiden anderen Faktoren bekannt sind.

Bestimmung der Auslöschungswinkel.

Wenn der Durchschnitt eines doppelbrechenden Minerales auf dunkel eingestellt ist, gehen die Schwingungsrichtungen den Fäden des Fadenkreuzes parallel.

Um diese „Auslöschungsrichtungen" in einem Durchschnitte genau zu fixieren, ist es nötig, eine Bezugsrichtung zu wählen und dann den Winkel zu messen, welchen die Schwingungsrichtungen mit derselben einschließen. Als solche Bezugsrichtungen wählt man zweckmäßig kristallographische Achsenrichtungen oder charakteristische Umgrenzungselemente oder Spaltrichtungen. Wenn das Mineral dunkel erscheint, wird die Stellung des Tisches abgelesen, dann nach Ausschaltung des oberen Nicols das Präparat so lange gedreht, bis die gewählte Bezugsrichtung in die eine Richtung des Fadenkreuzes zu liegen kommt und wiederum am Nonius des Tisches abgelesen. Sinn und Betrag der Drehung werden zweckmäßig in eine Zeichnung eingetragen.

Bestimmung von α' und γ' (der rascheren und langsameren Welle).

Von den beiden Schwingungsrichtungen eines doppelbrechenden Kristalldurchschnittes entspricht die eine dem rascheren, die andere dem langsameren Strahl. Durch die Kombination des Mineraldurchschnittes mit einer Platte, in der die Lage der Schwingungsrichtungen (der rascheren und langsameren) bekannt ist, läßt sich ermitteln, welche von den beiden Schwingungsrichtungen dem rascheren, welche dem langsameren Strahl entspricht. Man bedient sich dazu eines rechtwinkligen Gipsblättchens, dessen Schwingungsrichtungen meist so gelegen sind, daß der in der Längsrichtung schwingende Strahl der raschere ist, also dem kleineren Brechungs-

[1]) F. Becke, Denkschriften der kais. Akad. d. Wiss. in Wien 75, I, 60.

quotienten α zugeordnet ist, während für den senkrecht dazu schwingenden Strahl der größere Wert γ gilt. Dieses Gipsblättchen, das so dick ist, daß gerade das Rot der I. Ordnung als Interferenzfarbe auftritt, wird nun unter 45° zu den Richtungen des Fadenkreuzes in den Tubus eingeführt; die Mineralplatte befindet sich gleichfalls in der Stellung, daß ihre Schwingungsrichtungen mit den Richtungen des Fadenkreuzes 45° einschließen. Liegen nun die Schwingungsrichtungen von Gipsblättchen und Mineraldurchschnitt gleichsinnig übereinander, so addieren sich die Gangunterschiede und die Interferenzfarbe steigt, während sie im anderen Falle sinkt. Umgekehrt kann man aus dem Steigen der Interferenzfarben darauf schließen, ob im Mineral die Schwingungsrichtungen in gleicher Weise dem langsameren und rascheren Strahl entsprechen wie in dem eingeschalteten Gipsblättchen.

Da aber im allgemeinen Falle der Durchschnitt des Minerals ein schiefer sein wird, werden auch die beiden Schwingungsrichtungen des Minerals nicht den Hauptschwingungsrichtungen entsprechen und dürfen daher nicht mit α und γ bezeichnet werden, wie dies im orientierten Gipsblättchen geschieht; es werden vielmehr die Zeichen α' und γ' verwendet, um anzudeuten, daß nur die Lage der Schwingungsrichtungen des relativ langsameren und rascheren Strahles bestimmt wurde. Die Buchstaben α, γ werden zwar direkt als Symbole für die Werte der Brechungsquotienten verwendet, im übertragenen Sinne kann man aber auch damit jene Richtungen bezeichnen, für welche die betreffenden Werte gelten.

In der Additionsstellung steigen die Farben stets um eine ganze Ordnung, beispielsweise vom Blau der II. Ordnung zum Blau der III. Ordnung; die Farben der I. Ordnung gehen dabei in die der II. so über, daß aus dem Grau das Blau der II. Ordnung, aus dem Gelb der I. das Gelb der II. Ordnung wird. Bei Subtraktionsstellung gehen die Farben der III. in die II. Ordnung, die der II. in die der I. über; die der I. gehen aber nun wieder in die der I. Ordnung über, aber derart, daß aus dem Grau ein Gelb I. Ordnung und umgekehrt entsteht, während der weißliche Farbenton unverändert bleibt.

Da bei guten Dünnschliffen die meisten Gemengteile graue bis weiße Farben der I. Ordnung zeigen, empfiehlt sich die Anwendung eines Gipsblättchens mit dem Rot der I. Ordnung; für diese Töne erfolgt ein Umschlag zu blau bis blaugrün in der

Additionsstellung, zu gelb bis gelblichweiß in der Subtraktionsstellung.

Falls infolge starker Eigenfarbe des Minerals oder eines zu großen Gangunterschiedes der Charakter der Farben nicht klar erkennbar wäre, empfiehlt es sich nach M. Stark[1]), einen Keil zur Bestimmung zu verwenden. Die Farbensäume am Rande des Mineralkornes bewegen sich, falls man einen Gipskeil in Additionsstellung einschiebt, beim Einschieben des Keils nach außen, dagegen in Subtraktionsstellung nach innen zu.

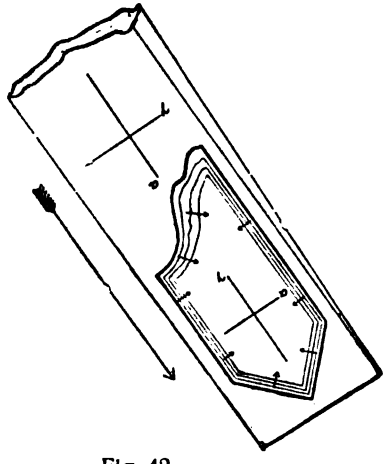


Fig. 42

In der Fig. 42 sind diese Verhältnisse dargestellt. (Nach M. Stark, l. c.) Liegen die gleichartigen Schwingungsrichtungen entgegengesetzt im Keil und im Präparat, so erfolgt beim Einschieben des Keils in der Richtung des großen Pfeiles ein Wandern der Farbenstreifen am Rande in der Richtung der kleinen Pfeile nach innen zu.

Bestimmung der Brechungsquotienten.

Es erübrigt jetzt nur mehr, die Brechungsquotienten für die beiden Schwingungsrichtungen in der Platte ziffernmäßig zu bestimmen. Mit Hilfe der Interferenzfiguren, die sich im konvergenten Lichte beobachten lassen, ist man imstande, sich für die Bestimmung der Brechungsquotienten eines Minerales jene Schnitte zu suchen, welche die extremsten Werte ergeben. Darauf wird noch später eingegangen werden; jetzt sollen nur die Methoden erörtert werden, die zur Ermittlung der Brechungsquotienten zur Verfügung stehen.

Ist genügend Material vorhanden, so kann der Brechungsquotient durch die Minimalablenkung eines Lichtstrahles in einem Prisma mit bekanntem brechenden Winkel bestimmt werden; oder aber es wird der Grenzwinkel der Totalreflexion gegenüber einem anderen Medium mit Hilfe eines Totalreflektometers bestimmt. Beide Methoden er-

[1]) M. Stark, Tschermak's Min.-Petr. Mitt. 27, 478 (1908).

fordern größere Mengen von Material, näheres darüber ist z. B. in H. Rosenbusch u. E. A. Wülfing I, 1 oder in P. Groth, Physik. Kristallographie zu finden. Für den Petrographen, wie für das mineralsynthetische Arbeiten kommen jedoch diese Methoden wenig in Betracht. Als einzig brauchbare Methode, die dazu bei nötiger Vorsicht noch sehr zufriedenstellende Resultate liefert, erweist sich die Methode nach F. Becke[1]) und J. L. C. Schroeder van der Kolk[2]); an der Grenze zweier verschieden stark lichtbrechender Medien lassen sich nach F. Becke folgende Erscheinungen beobachten: Infolge der Totalreflexion tritt bei etwas konvergenter Beleuchtung aus dem stärker lichtbrechenden Minerale ein dichter gedrängtes Lichtbüschel. Es erfolgt auf der Seite des stärker lichtbrechenden Minerales eine Anhäufung der Strahlen. Bei hoher Einstellung des Tubus scheint das der Strahlenanhäufung entsprechende intensive Licht von den randlichen Teilen des stärker lichtbrechenden Mediums zu kommen, bei tiefer Einstellung dagegen von den Grenzpartien des schwächer lichtbrechenden Mediums. „Die Erscheinung ist also folgende: Bei mittlerer Einstellung erscheinen beide Durchschnitte gleich hell und die Grenzebene als eine haarscharfe Linie. Hebt man den Tubus, so entwickelt sich neben der Grenze auf der stärker brechenden Seite eine helle Linie, welche sich bei weiterer Hebung des Tubus von der Grenze zu entfernen scheint, sich verbreitet und schließlich verschwimmt. Senkt man den Tubus, so entwickelt sich dieselbe Erscheinung auf der Seite des schwächer lichtbrechenden Minerales." Es wandert also beim Heben des Tubus die „Lichtlinie" immer in das stärker lichtbrechende Medium.

Diese Methode ist in gleicher Weise brauchbar, wenn an zwei aneinanderstoßenden Mineralkörnern die relative Größe der Brechungsquotienten bestimmt werden soll, wie wenn bestimmt werden soll, wie sich der Brechungsquotient eines Minerales zu dem der Einbettungsflüssigkeit verhält. Zur zahlenmäßigen Bestimmung verfährt man so, daß man Pulver des zu untersuchenden Minerales in verschiedene Flüssigkeiten mit bekanntem Brechungsquotienten einbettet und nun mit Hilfe der Becke'schen Lichtlinie feststellt, zwischen welche Flüssigkeiten das Mineral hinsichtlich seiner Brechungsquotienten zu liegen kommt. Die annähernde Gleichheit in der Lichtbrechung äußert sich durch das Auftreten von gelblichen

[1]) F. Becke, Sitzber. d. Wiener Akad. Math. nat. Kl. **102**, I, 358 (1893).

[2]) J. L. C. Schroeder van der Kolk, Kurze Anleitung zur mikroskopischen Kristallbestimmung (Wiesbaden 1899).

und bläulichen Säumen an der Grenze des Minerals und der Flüssigkeit. Sind die beiden Grenzen bestimmt, zwischen denen die Brechungsquotienten liegen, so geht man zu zwei Flüssigkeiten über, von denen die eine einen höheren, die andere einen niederen Brechungsquotienten hat, als der gesuchte ist und die vollkommen mischbar sind. Durch vorsichtiges Mischen der beiden Flüssigkeiten läßt sich dann eine Einbettungsflüssigkeit herstellen, in welcher die Umrisse des Minerales völlig verschwinden.

Es ist, wie erwähnt, zweckmäßig, über eine Skala von Flüssigkeiten zu verfügen, welche fixe Brechungsquotienten besitzen, um zunächst rasch die ungefähre Größe der Brechungsquotienten zu ermitteln. Als solche Flüssigkeiten lassen sich beispielsweise folgende verwenden:

	mit dem Brechungsquotienten
Glyzerin	1,4540
Tetrachlorkohlenstoff	1,4560
Toluol (reinst.)	1,4932
Xylol	1,4944
Benzol	1,5016
Anisol	1,5159
Benzonitril	1,5245
Nelkenöl	1,5289
Aethylenbromid	1,5350
Anisöl	1,5469
Nitrobenzol	1,5484
Brombenzol	1,5578
Toluidin ortho	1,5695
Anilin l	1,5808
Zimtöl	1,5887
Bromoform	1,5932
Kassiaöl	1,5999
Chinolin	1,6210
Bromanilin meta	1,6231
Chlornaphthalin	1,6329
Azetylentetrabromid	1,6334
Monobromnaphthalin α	1,6579

Der Brechungsquotient der vielfach sich zersetzenden Flüssigkeiten muß von Zeit zu Zeit kontrolliert werden, weil er sich etwas ändern kann. Die Flüssigkeiten sind großenteils nicht lichtbeständig und daher entsprechend aufzubewahren; eine Reihe davon sind außer-

dem giftig. Ist mit Hilfe dieser Flüssigkeiten ungefähr ermittelt worden, wie hoch der Brechungsquotient liegen wird, so stellt man sich eine Mischflüssigkeit her, die beispielsweise aus folgenden Flüssigkeiten zusammengesetzt werden kann:

Für den Bereich zwischen 1,360 und 1,5016 läßt sich
Alkohol mit dem Brechungsquotienten 1,36
und Benzol mit dem Brechungsquotienten 1,5016,
für den Bereich zwischen 1,5016 und 1,6579 läßt sich
Benzol mit dem Brechungsquotienten 1,5016
und Monobromnaphthalin mit dem Brechungsquotienten 1,65709,
für höhere Werte läßt sich
Benzol mit dem Brechungsquotienten 1,5016
und Methylenjodid mit dem Brechungsquotienten . . . 1,740
verwenden.

Der Brechungsquotient des Methylenjodids läßt sich durch Eintragen von Schwefel in dasselbe erhöhen, eine noch stärker lichtbrechende Flüssigkeit ist nach F. E. Wright[1]) eine Mischung von Methylenjodid, Arsensulfid (niedergeschlagenes As_2S_3), Schwefel und Zinnjodid; für diese Mischung gibt Wright Brechungsquotienten zwischen 1,790 und 2,050 an. Noch höhere Brechungsquotienten besitzen geschmolzene Mischungen von Schwefel und Selen; H. E. Merwin und E. S. Larsen[2]) haben derartige Mischungen geprüft, und haben Brechungsquotienten zwischen 1,978 und 2,716 für Lithiumlicht und 1,998 und 2,92 für Natriumlicht gefunden. Die Körner werden in die flüssige Schmelze getaucht, aber erst geprüft, wenn die Schmelze zu einem Glas erstarrt ist. Die Messung erfolgt im Lithiumlicht (Prismenmethode).

Zweckmäßigerweise hält man mehrere Zwischenglieder dieser Mischungen vorrätig, doch ist darauf Bedacht zu nehmen, daß diese Mischungen infolge der verschieden großen Flüchtigkeit ihrer Bestandteile den Brechungsquotienten wechseln und immer erst nachgeprüft werden müssen. Bei dieser Methode sind aus dem gleichen Grunde eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln zu beobachten.

Die Beobachtung muß zunächst ziemlich rasch geschehen, denn die Mischung ändert den Brechungsquotienten; zu diesem Zwecke bringt man das zu prüfende Pulver auf den Objektträger, hält darüber schräg mit einer Kante aufgestellt das Deckglas, bringt aus dem gut

[1]) F. E. Wright, Neues Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **35**, 767 (1913).
[2]) H. E. Merwin u. E. S. Larsen, Amer. Journ. of Soc. **34**, 42 (1912).

durchgeschüttelten Mischfläschchen mittels einer Tropfpipette einige Tropfen auf den Objektträger und läßt das Deckglas rasch fallen. Dann stellt man am orientierten Korn fest, in welchem Verhältnis die Brechungsexponenten des Minerals und der Flüssigkeit zueinander stehen. Ist völlige Uebereinstimmung erreicht, so wird unmittelbar darauf der Brechungsquotient der Flüssigkeit ermittelt. Das Mischfläschchen muß, um Fehler möglichst zu vermeiden, einen eingeschliffenen Stöpsel haben, der gleichzeitig als Pipette verwendet wird.

Ist für jede Prüfung neues Pulver vorhanden, so gestaltet sich diese Prozedur einfacher, als wenn etwa ein aus einem Schliffe isoliertes Körnchen untersucht wird. Dieses Körnchen muß vor jeder neuen Prüfung sorgfältigst gewaschen und abgetrocknet werden. Mittels eines Schneidediamanten kann man noch sehr kleine Körnchen aus dem Schliffe isolieren und daran Bestimmungen vornehmen.

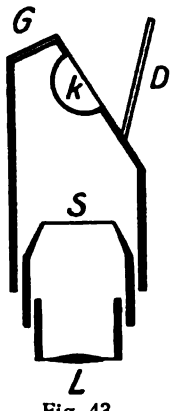


Fig. 43

Die Ermittlung des Brechungsquotienten der Flüssigkeit erfolgt mit Hilfe eines Totalreflektometers; Fig. 43 zeigt ein einfaches Modell im Durchschnitt. Das Instrument besteht aus drei ineinander verschiebbaren Röhren, von denen die oberste zweifach abgeschrägt ist. Die zu prüfende Flüssigkeit wird auf die Halbkugel k, die aus stark lichtbrechendem Glase verfertigt ist, gebracht und darüber ein Deckglas gelegt. Wenn das Instrument mit der Lupe L so gegen das Auge gehalten wird, daß durch die matte Glasscheibe G Licht einfällt, so ist die Grenze des Kegels der Totalreflexion direkt auf der Skala S abzulesen. Diese Skala ist geeicht, in einer beigegebenen Tabelle sind die zu den einzelnen Skalenteilen gehörigen Werte der Brechungsquotienten verzeichnet. Es ist erforderlich, auch hier die Mischflüssigkeit gut durchzuschütteln, den Tropfen ohne Zeitversäumnis auf die Halbkugel K zu bringen und die Ablesung möglichst rasch vorzunehmen. Um die Versuchsfehler möglichst auszuschalten, hält man auch hier das Deckglas schräg mit einer Kante aufgelegt über die Halbkugel und läßt es nach dem Aufbringen der Flüssigkeit rasch fallen. Dieses kleine Instrument leistet recht gute Dienste und ist von dem Mechaniker Ivan Werlein in Paris nach Konstruktion von Bertrand hergestellt.

Auf dem gleichen Prinzip beruht ein etwas größeres Modell von R. Fuess in Berlin-Steglitz, das in Fig. 44 abgebildet ist. Die Flüssigkeit wird hier auf die horizontale Oberfläche der Halbkugel

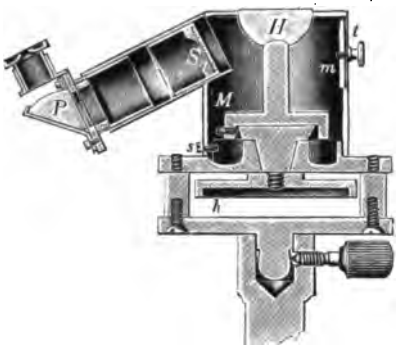


Fig. 44

gebracht, bedeckt und nun entweder bei Beleuchtung von oben her, oder bei Beleuchtung von der Seite durch den Spalt m beobachtet. Auf der Skala S, die hier direkt mit den Werten der Brechungsquotienten versehen ist, ist die Grenze des Totalreflexionskegels abzulesen.

Auf diesen beiden Instrumenten können auch Mineralplatten direkt geprüft werden, wenn das Material in solcher Menge zur Verfügung steht.

Die Zeisswerke in Jena bauen ein Spezialinstrument zur Bestimmung der Brechungsquotienten von Flüssigkeiten, welches Werte auf die dritte Dezimale genau liefert und mit einer Vorrichtung zur Eliminierung der Dispersionserscheinungen sowie einer Heizvorrichtung zur Erzielung verschiedener Temperaturen versehen ist. Die Flüssigkeit wird hier zwischen zwei keilförmige, übereinander gelegte Prismen in paralleler Schicht eingebracht und durch einen seitlichen Hebel die Grenze der Totalreflexion in ein Fadenkreuz eingestellt; der seitliche Hebel ist an einer Skala bewegbar, auf der direkt die Brechungsquotienten ablesbar sind. (Vgl. die aus einem Katalog der Zeisswerke entnommene Fig. 45.)

Handelt es sich darum, in einem Dünnschliff die Lichtbrechung eines Körnchens zu bestimmen, das man nicht isolieren kann und das außerdem an keiner Stelle hinsichtlich der Lichtbrechung mit einem Minerale bekannter Lichtbrechung verglichen werden kann, so kann man annähernd einen Wert durch die Bestimmung der scheinbaren Dicke und durch Vergleich mit der scheinbaren Dicke eines Minerales mit bekanntem Brechungsquotienten ermitteln, unter der Voraussetzung, daß in dem Schliff die verglichenen Körner gleich dick sind. Da nämlich die wirkliche Dicke gleich ist der scheinbaren Dicke mal dem Brechungsquotienten, so sind die scheinbaren Dicken zweier Minerale umgekehrt proportional den zugehörigen Brechungsquotienten. Es gilt also die Beziehung:

$$d'_1 : d'_2 = n_2 : n_1$$

wenn d'_1 und d_2' die scheinbaren Dicken und n_1 und n_2 die Brechungsquotienten der beiden Minerale sind. Der eine Brechungsquotient läßt sich demnach berechnen.

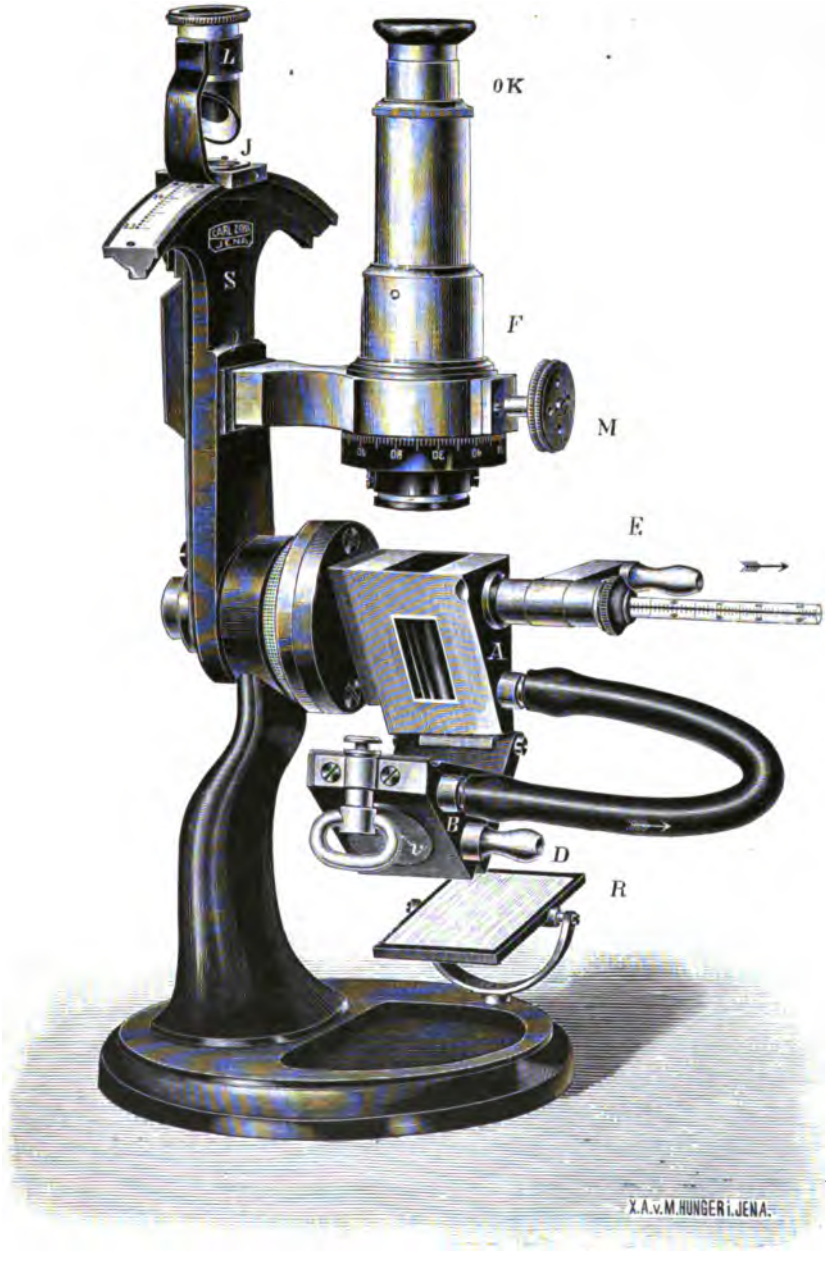


Fig. 45

Bei der Betrachtung von Pulverpräparaten läßt sich, wenn die Einbettungsflüssigkeit so gewählt wird, daß ihr Brechungsquotient mit einem Gemengteil übereinstimmt, sehr leicht und rasch überprüfen, ob das Präparat homogen ist oder nicht, da dann alle von dem ersten Gemengteil verschiedenen Körner in der Flüssigkeit deutliche Umrisse zeigen.

Messung der Doppelbrechung.

Ohne hier auf die Frage einzugehen, welche Schnitte zur Messung des Grades der Doppelbrechung im Hinblick auf die diagnostische Bedeutung dieser Größe zu verwenden sein werden, soll hier kurz eine Methode besprochen werden, welche die Differenz zweier Brechungsquotienten zu bestimmen erlaubt: es ist dies die Bestimmung der Größe der Doppelbrechung mit Hilfe des Babinet'schen Kompensators. Dieser Kompensator besteht aus zwei entgegengesetzt orientierten, übereinander gelegten Keilen und einem Fadenkreuz, die mit Hilfe einer Mikrometerschraube gegeneinander verschoben werden können. Der Kompensator wird unter 45° zu den Richtungen des Fadenkreuzes aufgesetzt, der Tubusanalysator entfernt und ein Aufsatzanalysator gekreuzt aufgesetzt. Der Mineraldurchschnitt wird unter dem auf Ruhelage eingestellten Kompensator (das Fadenkreuz und der schwarze Kompensationsstreifen decken sich genau) so eingeschoben, daß seine Schwingungsrichtungen unter 45° zu den Richtungen des Fadenkreuzes verlaufen. Dadurch tritt eine Verschiebung des schwarzen Kompensationsstreifens ein; die Größe der Verschiebung kann ermittelt werden, indem durch die Mikrometerschraube der Kompensationsstreifen wiederum mit dem Fadenkreuz zur Deckung gebracht werden kann. Eine Verschiebung des Kompensationsstreifens muß deshalb erfolgen, weil das eingeschobene doppelbrechende Plättchen gewissermaßen jenen Keil, mit welchem es gleichsinnig orientiert ist, verstärkt, so daß jetzt der Kompensationsstreifen nicht mehr an jener Stelle auftritt, an welcher beide Keile gleich stark sind, sondern sich gegen eine stärkere Stelle des entgegengesetzt orientierten Keiles verschiebt. Statt die Verschiebung l des Kompensationsstreifens aus der Ruhelage zu messen, empfiehlt es sich, die Verschiebung in zwei um 90° verschiedenen Stellungen des Minerals zu messen. Dadurch erhält man den doppelten Betrag $2l$. Es ist nötig, um den toten Gang der Schraube auszuschalten, die beiden Einstellungen durch Drehen der Schraube im gleichen Sinne zu erreichen.

Eine Messung von $2l$ wäre demnach folgendermaßen durchzuführen: Mineral und Kompensator müssen sich in der 45°-Stellung befinden. Nun stellt man den Kompensationsstreifen auf die Mitte des Fadenkreuzes ein. Man erreicht dies beispielsweise durch Drehen der Mikrometerschraube im Uhrzeigersinne. Nun verwendet man nicht diese Einstellung, um den Stand der Trommel der Mikrometerschraube abzulesen, sondern dreht im Uhrzeigersinne ein Stückchen weiter, dreht dann entgegengesetzt dem Uhrzeigersinne zurück, bis der Kompensationsstreifen wieder in die Mitte des Fadenkreuzes kommt. Nunmehr liest man ab, bringt den Mineraldurchschnitt in die um 90° verwendete Stellung und kann jetzt die Verschiebung $2l$ des Kompensationsstreifens durch Drehen der Mikrometerschraube entgegengesetzt dem Sinne des Uhrzeigers messen, indem der Kompensationsstreifen jetzt durch diese Drehung in die Mitte des Fadenkreuzes gebracht werden kann. Diese Einstellung liest man wieder ab, die Differenz zwischen den beiden letzten Ablesungen gibt direkt die Größe $2l$, ausgedrückt in Schraubenumdrehungen. Nun dreht man wieder im gleichen Sinne (entgegen dem Uhrzeiger) weiter, dreht dann wieder im Uhrzeigersinne zurück, bis der Streifen im Fadenkreuz steht, liest ab, verdreht den Mineraldurchschnitt um 90°, dreht im Uhrzeigersinne, bis der Streifen im Fadenkreuz steht, liest ab, dreht weiter, dreht wieder zurück, liest ab, verdreht das Mineral usw. Derartige Messungen der Größe $2l$ müssen mindestens zehn ausgeführt werden, der Mittelwert wird dann notiert.

Weiter ist die Dicke d der Platte zu bestimmen. Wie dies zu geschehen hat, ist schon erörtert worden; die Dicke wird nicht an dem Mineralkorn gemessen, das zur Doppelbrechungsmessung diente, sondern man bestimmt sie zweckmäßig an mehreren in der Umgebung gelesenen Mineralkörnern mit möglichst schwacher Lichtbrechung. Die Vorsichtsmaßregeln seien hier wiederholt: es ist ein möglichst starkes Objektiv oder Immersionssystem zu verwenden. Die Einstellung auf Ober- und Unterseite muß immer so erfolgen, daß man dabei gleichzeitig das Fadenkreuz scharf sieht, um eine verschieden starke Krümmung der Augenlinse möglichst zu vermeiden. Kommt ein Immersionssystem in Anwendung, so ist das Produkt: Höhe der Tubusverschiebung mal Brechungsquotient des Minerals noch durch den Brechungsquotienten der Immersionsflüssigkeit zu dividieren, um den wahren Wert der Dicke zu erhalten; die Mikrometerschraube ist an verschiedenen Stellen zu benützen.

Außer diesen beiden Größen l und d müssen wir aber auch noch eine Größe kennen, welche für jeden Apparat konstant bleibt und die wir (nach F. Becke) mit C bezeichnen wollen. Die Bedeutung dieser Konstanten ist in der zitierten Arbeit von Prof. F. Becke[1]) eingehend dargelegt; sie wird gefunden, wenn man in einer Lichtsorte von bekannter Wellenlänge die Distanz zweier dunkler Streifen mißt. Diese Distanz ausgedrückt in Umdrehungen der Mikrometerschraube sei δ. Wenn die Wellenlänge des verwendeten Lichtes λ ist, so gibt $\frac{\lambda}{\delta}$ die Größe der Konstanten C.

Da λ der Gangunterschied ist, welcher δ Umdrehungen der Mikrometerschraube entspricht, ist die Größe C jener Gangunterschied, welcher einer Umdrehung der Mikrometerschraube entspricht.

Der Gangunterschied im Mineral ist nun gegeben durch $(\gamma-\alpha)\,\mathrm{d}$, und gleich dem Produkte aus der Konstanten C und der Anzahl der Umdrehungen l. Nach der Gleichung

$$(\gamma-\alpha)\,\mathrm{d}=l.\,\mathrm{C}$$

läßt sich also $\gamma-\alpha=\frac{l.\,\mathrm{C}}{\mathrm{d}}$ finden.

Die Methode, die zur Messung der Dispersion der Doppelbrechung von F. Becke (l. c. 62) angegeben wird, möge im Bedarfsfalle in der Originalarbeit eingesehen werden.

Eine Methode, welche zu annähernden Werten führt, die aber häufig für die Unterscheidung ähnlicher Minerale von großem Werte sind, ist die Methode Michel-Lévy's[2]); man muß hierzu die Dicke des Präparates kennen und muß die Interferenzfarbe des Minerales aufsuchen, welche der maximalen Doppelbrechung entspricht. In einem Koordinatensystem sind auf der Ordinate die Dicken, auf der Abszisse die Gangunterschiede und die zugehörigen Interferenzfarben aufgetragen. Vom Schnittpunkt der Koordinatenachsen aus durchziehen schräge Linien das Koordinatenfeld, von denen jede einem bestimmten Werte der Doppelbrechung entspricht und jene Gangunterschiede miteinander verbindet, welche für die verschiedenen Dicken diesem Doppelbrechungsvermögen entsprechen. Man sucht also auf der Ordinatenachse die Schliffdicke, auf der Abszissenachse die Interferenzfarbe, die schräge Linie, die durch den Schnittpunkt von Ordinate und Abszisse geht, ist dem

[1]) F. Becke, Denkschr. d. Wiener Akad. **75**, I, 59 (1913).

[2]) A. Michel-Lévy, Minéraux des roches (1888), 64.

gesuchten Wert der Doppelbrechung zugeordnet. Dadurch, daß diese schrägen Linien in ihrem weiteren Verlaufe direkt zu Rubriken hinführen, in denen außer dem Werte für die Differenz der Brechungsquotienten die in Betracht kommenden Minerale aufgeführt sind, wird die Brauchbarkeit bedeutend erhöht. Derartige Tabellen finden sich z. B. in Rosenbusch-Wülfing, Mikrosk. Physiographie, I, 1, Tafel III, sowie in E. Weinschenk, Die gesteinsbildenden Mineralien, Tabellen.

Beobachtung von Absorptionsunterschieden.

Gewisse Minerale zeigen auffälligen Wechsel der Farbe, wenn man sie in verschiedener Richtung betrachtet. Bei der mikroskopischen Prüfung äußert sich das darin, daß ohne oberen Nicol beim Drehen des Tisches das Präparat seine Farbe wechselt. Um diese Erscheinung exakt beschreiben zu können, müssen wir wissen, in welcher Ebene das aus dem Polarisator austretende Licht schwingt. Da bei Dunkelstellung die Schwingungsrichtungen des Polarisators und Analysators aufeinander senkrecht stehen, ist die Kenntnis der Schwingungsrichtung des Analysators gleichbedeutend; nur läßt sich der Analysator leichter entfernen und wieder einsetzen. Man nimmt also den Analysator aus dem Tubus und blickt durch ihn auf eine mattglänzende, reflektierende Fläche. Metallglänzende Flächen dürfen nicht verwendet werden. In einer Stellung erscheint die Fläche am hellsten; in dieser Stellung wird die Schwingungsrichtung des Nicols durch die auf der Einfallsebene senkrechte Gerade angezeigt. Man setzt nun den Nicol wieder ein und konstatiert, daß beispielsweise die Schwingungsebene des Analysators von vorn nach rückwärts verlaufe, demnach die Schwingungsebene des Polarisators von rechts nach links.

Nunmehr bringen wir die beiden Schwingungsrichtungen, die wir vorher mit α' und γ' nach den angegebenen Methoden bezeichnet haben (häufig wird hier die Methode Stark's anzuwenden sein), in die Schwingungsrichtung des Polarisators und notieren die auftretenden Farbentöne, außerdem den Grad der Absorption.

Die Eigenschaft der Minerale, derart verschiedene Absorption in verschiedenen Richtungen zu zeigen, wird als „Pleochroismus" bezeichnet.

2. Kapitel.

B. Beobachtungen und Messungen im konvergenten polarisierten Licht.

(Konoskopische Untersuchung.)

Außer der Betrachtungsweise im parallelen polarisierten Lichte steht uns noch die Beobachtung im konvergenten Lichte zur Verfügung. Das konvergente Licht wird dadurch erzeugt, daß über dem Polarisator unter dem Präparat eine starke Konvexlinse eingeschaltet wird und daß man gleichzeitig zu starker Vergrößerung übergeht. Das Licht, welches nunmehr die Platte durchsetzt, besteht aus einer Reihe von Strahlenbündeln, welche in ihrer Gesamtheit Kegelmäntel bilden. Jedes derartige Strahlenbündel vereinigt sich in der hinteren Brennebene, und bei Betrachtung dieser hinteren Brennebene durch den Analysator beobachten wir die sogenannten Interferenzbilder. Diese Interferenzbilder sind der Ausdruck der für die verschiedenen Richtungen im Kristall herrschenden optischen Verhältnisse; wir sehen nicht mehr den Mineraldurchschnitt selbst, sondern erkennen nebeneinander in der hinteren Brennebene aus den Interferenzerscheinungen, die an einem jeden einzelnen Punkte der Brennebene zu beobachten sind, ob die diesem Punkte entsprechenden Strahlen im Kristall ausgelöscht oder doppelt gebrochen werden, ob die Doppelbrechung in dieser Richtung größer oder kleiner ist als in einer anderen Richtung, wie sich die Doppelbrechung mit der Richtung ändert und wie die Auslöschungsrichtungen im Kristall für die verschiedenen Richtungen gelegen sind. Es ersetzt also diese Beobachtungsweise in gewissem Grade eine unendliche Anzahl von Beobachtungen der Platte im parallelen polarisierten Licht, bei denen jedesmal die Platte in eine andere Stellung gebracht werden müßte, entsprechend den verschieden schräg geneigten Strahlenbündeln des konvergenten Lichtes. Einen zu Beobachtungen im konvergenten Licht geeigneten Apparat nennen wir ein Konoskop; das Mikroskop läßt sich leicht mit Hilfe der oben genannten Handgriffe zu einem (Mikro-) Konoskop umgestalten.

Die Beobachtung der Interferenzbilder erfolgt entweder ohne Okular direkt oder aber mit Hilfe einer im Tubus verschiebbar angebrachten Lupe, der Bertrand'schen Linse und dem zugehörigen

Okular. Diese Bertrand'sche Lupe wirkt in Verbindung mit dem Okular als Hilfsmikroskop vergrößernd, allerdings sind die Bilder oft weniger scharf. Im ersteren Falle setzt man an Stelle des Okulars eine mit kleiner Oeffnung versehene Blende auf den Tubus, wodurch die Interferenzbilder schärfer erscheinen. Außerordentlich brauchbar ist das sogenannte Czapskiokular, welches eine Irisblende besitzt, mit Hilfe derer man aus einem Schliff noch sehr kleine Körnchen von ihrer Umgebung abblenden kann, so daß die Interferenzerscheinungen rein zur Geltung kommen und die störenden Einflüsse der nebenliegenden Substanzen ausgeschaltet werden.

Bevor wir zur Besprechung der bei dieser Betrachtungsweise auftretenden Erscheinungen übergehen, wollen wir uns daran erinnern, daß bei den dem trigonalen, tetragonalen und hexagonalen System angehörigen Kristallen nur eine Richtung beobachtet wird, in der einfache Brechung des Lichtes stattfindet; es ist dies die Richtung der optischen Achse. Schräg zu dieser Richtung, die für alle Farben und alle Temperaturen mit der kristallographischen Hauptachse zusammenfällt, findet Doppelbrechung statt, es wird ein Lichtstrahl in zwei zerlegt, von denen der eine immer in einer Ebene, die durch die Fortpflanzungsrichtung des Strahles und die optische Achse gegeben ist und Hauptschnitt genannt wird, senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung schwingt, während der andere senkrecht zu jener Ebene schwingt. Der erstere Strahl ist der außerordentliche, der letztere der ordentliche. Im Schnitt parallel der optischen Achse ist der Unterschied der Brechungsquotienten des außerordentlichen und des ordentlichen Strahles (ε, ω) am größten.

Bei zweiachsigen Kristallen beobachtet man zwei Richtungen, welche der optischen Achse der einachsigen Kristalle analog sind und in denen keine Doppelbrechung auftritt. (Von den merkwürdigen Erscheinungen der inneren und äußeren konischen Refraktion wollen wir hier absehen.) Diese Richtungen sind dadurch zu erkennen, daß im parallelen Lichte ein Schnitt senkrecht dazu immer dunkel bleibt, ebenso wie ein Schnitt senkrecht zur optischen Achse eines einachsigen Kristalls. Diese beiden Richtungen bezeichnet man als optische Achsen, die Ebene, die durch sie gelegt wird, ist die optische Achsenebene; die Halbierende des spitzen Winkels der optischen Achsen nennt man erste Mittellinie, die Halbierende des stumpfen Winkels zweite Mittellinie. Die Senkrechte auf diese beiden Richtungen ist die optische Normale, alle drei Richtungen bezeichnet man als Hauptschwingungsrichtungen, und

zwar ergeben sich für die Richtungen der ersten und zweiten Mittellinie die beiden extremen Werte der Brechungsquotienten, zwischen denen die für die anderen Richtungen des Minerals geltenden Brechungsquotienten schwanken. In der Richtung der optischen Normalen, senkrecht zur Achsenebene, sowie in den Richtungen der optischen Achsen ergibt sich ein mittlerer Wert β.

Es ist von Wichtigkeit, die Lage dieser bevorzugten Richtungen gegenüber bestimmten Richtungen im Kristall zu kennen; wir müssen die „optische Orientierung" des Minerals ermitteln. Dadurch, daß wir nun beispielsweise die Richtung der ersten Mittellinie oder der optischen Achsen mit Hilfe der Interferenzbilder zu erkennen vermögen, ist diese Aufgabe lösbar. Gleichzeitig gewinnen wir aber durch die Beobachtung der Interferenzerscheinungen eine Fülle von Unterscheidungsmerkmalen.

Für das Verständnis der Interferenzerscheinungen im konvergenten Licht empfiehlt es sich, eine Betrachtungsweise anzuwenden, die Prof. F. Becke eingeführt hat und welche die Erscheinungen außerordentlich leicht und überzeugend erklärt.

Denkt man sich auf einer aus einem Kristall geschnittenen Kugel auf jedem Punkt der Oberfläche die Auslöschungsrichtungen für die beiden Strahlen, die durch Doppelbrechung entstehen und den Kristall vom Mittelpunkt aus zur Oberfläche durchsetzen, eingetragen und führt dies für bestimmte Winkelabstände durch, so erhält man ein Kurvensystem, das die optischen Verhältnisse für alle Richtungen in dem Kristall zu überblicken erlaubt. Diese Kurven wurden als Skiodromen bezeichnet.

Die Skiodromen.

Für einen einachsigen Kristall haben die Skiodromen den in Fig. 46 dargestellten Verlauf. Die Figur stellt die Projektion einer mit Skiodromen für Winkelabstände von 15° versehenen Kugel normal zur optischen Achse dar. Die eine Auslöschungsrichtung verläuft im Hauptschnitt, die andere senkrecht darauf; die Auslöschungsrichtungen der außerordentlichen Strahlen wollen wir nach Prof. F. Becke als Meridianskiodromen bezeichnen, die Auslöschungsrichtungen für den ordentlichen Strahl als Aequatorialskiodromen.

Bei zweiachsigen Kristallen haben die Skiodromen nicht mehr Kreisform, sondern es sind Kugelellipsen, wie die Fig. 47 zeigt. Diese Figur ist die Projektion senkrecht zur ersten Mittellinie eines zwei-

achsigen Kristalls mit einem Achsenwinkel von 60°. Auch hier kann man jene Ellipsen, welche die beiden optischen Achsen in der Figur ganz einschließen, als Aequatorialskiodromen bezeichnen; sie umziehen den spitzen Winkel der optischen Achsen. Die darauf senk-

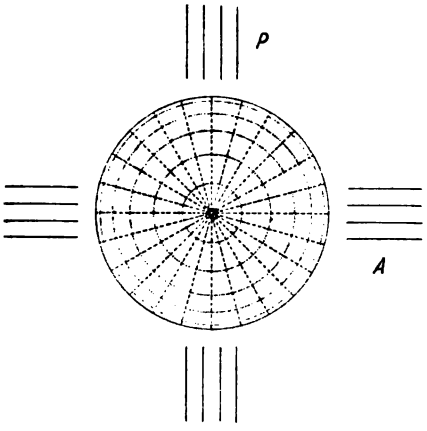


Fig. 46

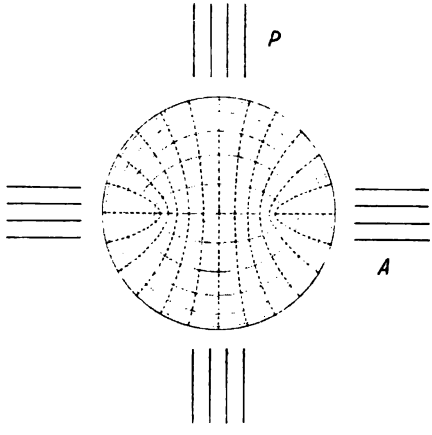


Fig. 47

rechten Ellipsen umschließen den stumpfen Winkel der optischen Achsen und stellen in diesem Falle die Meridianskiodromen dar. Man erhält diese zwei Systeme von Kugelellipsen durch Anwendung der Konstruktion von A. Fresnel; man legt durch die Richtung, für welche die Schwingungsrichtung bestimmt werden soll, und die beiden optischen Achsen je eine Ebene. Die Halbierungslinien der Winkel dieser beiden Großkreise sind die Auslöschungsrichtungen.

Die Interferenzbilder sind nun an der Hand dieser Skiodromenprojektionen leicht abzuleiten.

Interferenzbilder einachsiger Kristalle.

a) Senkrecht zur optischen Achse.

Denkt man sich über die Projektion Fig. 46 ein rechtwinkeliges Netz gelegt, dessen Richtungen den Schwingungsrichtungen der beiden Nicols entsprechen, so kann man ohne weiteres jene Stellen auffinden, in denen die Schwingungsrichtungen im Mineral mit denen der Nicols übereinstimmen. An diesen Stellen muß Dunkelheit herrschen; sind die Nicols so gestellt, wie die außerhalb der Projektion gezeichneten parallelen Linien, die mit P und A bezeichnet sind, angeben, so muß ein schwarzes Kreuz auftreten, dessen Aeste

von vorn nach rückwärts und von rechts nach links verlaufen. In den dazwischen liegenden Quadranten muß Helligkeit herrschen; da nun die Doppelbrechung zunimmt, je mehr wir uns von der Richtung der Hauptachse und gleichzeitig der optischen Achse entfernen und da weiter der Weg bei zunehmender Neigung der Strahlen gegen die Achse immer länger wird, müssen auf den den verschieden schräg zur optischen Achse verlaufenden Richtungen entsprechenden Punkten des Interferenzbildes die Farben von innen nach außen steigen. Da weiter alle Hauptschnitte einander gleichwertig sind, müssen an allen Punkten, welche gleich stark gegen die optische Achse geneigten Strahlen entsprechen, die gleichen Erscheinungen auftreten; bei Verwendung von einfarbigem Lichte werden helle und schwarze konzentrische Ringe um den Mittelpunkt des Kreuzes verlaufen. Bei Anwendung von weißem Lichte werden wir genau die gleichen Interferenzfarben erhalten müssen wie in einem Keile bei Beobachtung im parallelen Lichte; es muß sich beispielsweise das Rot der I. Ordnung in einem Kreise rings um die optische Achse zeigen, ebenso alle anderen Interferenzfarben. Wir erhalten so konzentrische Farbenringe, welche von einem schwarzen Kreuz durchsetzt sind. Die Weite der Ringe hängt von zwei Umständen ab; einmal ist sie von der Dicke der Platte abhängig — je dicker die Platte ist, bei desto geringerer Neigung wird der Gangunterschied von 1λ erreicht werden —, zweitens von dem Doppelbrechungsvermögen, welches einen gleichsinnigen Einfluß hervorruft.

Drehen wir die Skiodromenprojektion unter unserem Nicolgitter, so sehen wir, daß in allen Stellungen die gleichen Erscheinungen wiederkehren müssen. Derartige Interferenzfiguren sind in jedem Lehrbuch der Mineralogie abgebildet.

b) Schief zur optischen Achse.

Fig. 48 zeigt die Projektion des Skiodromenmodells eines einachsigen Kristalles auf eine Ebene schief zur optischen Achse; wir können daran die Verhältnisse überblicken, die in einem schief zur optischen Achse geführten Schnitt eines einachsigen Kristalles auftreten müssen. Bei geringer Schiefe verschiebt sich das nunmehr exzentrische schwarze Kreuz bei Drehung des Tisches derart, daß die Arme des Kreuzes sich parallel und auch parallel den Nicolhauptschnitten bleiben. Ist jedoch der Schnitt mehr gegen die optische Achse geneigt, so ist kein Kreuz mehr zu beobachten, sondern nur mehr eine schwarze Barre oder Isogyre (nach F. Becke).

Kennzeichnend für diese Isogyre, die beim Drehen des Tisches ihre Lage wechselt, ist das, daß sie 1. einem Nicolhauptschnitt parallel geht, 2. gestreckt gerade verläuft und das Gesichtsfeld symmetrisch halbiert, sofern man die Isogyre so einstellt, daß sie durch den Mittelpunkt des Gesichtsfeldes läuft. Man wird also, falls kein Kreuz, sondern nur ein schwarzer Balken zu beobachten ist, zunächst die zentrale Lage des Balkens einzustellen suchen und prüfen, ob die oben angeführten zwei Bedingungen erfüllt sind. Beim Drehen

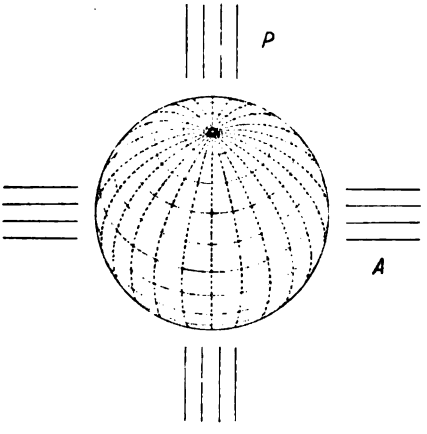


Fig. 48

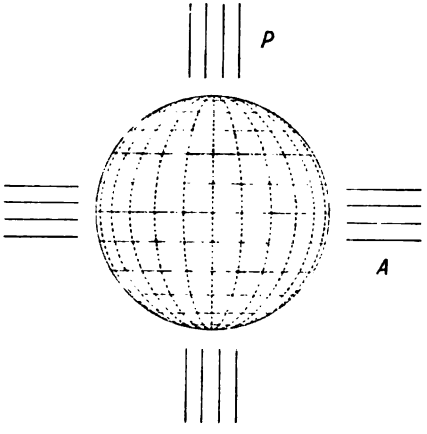


Fig. 49

des Tisches wandert, wie erwähnt, der schwarze Balken und krümmt sich in schiefen Schnitten ganz beträchtlich; er scheint hin- und herzupendeln.

An diesem schwarzen Balken sind die beiden Enden verschieden; bei der Drehung des Tisches wandert das eine Ende im gleichen Sinne mit, verhält sich „homodrom", das andere Ende wandert entgegengesetzt der Drehung des Tisches, verhält sich „antidrom". Das homodrome Ende der Isogyre ist der optischen Achse zugekehrt.

c) Parallel zur optischen Achse.

Fig. 49 stellt den Verlauf der Skiodromen eines einachsigen Kristalls parallel der optischen Achse dar. Man erkennt ohne weiteres, daß für den Fall, als die Schwingungsrichtungen der beiden Nicols so verlaufen, wie die außerhalb der Figur gezeichneten Linien angeben, ein schwarzes Kreuz mit ungemein verwaschenen Balken auftreten muß. Beim Drehen des Tisches löst sich das breite Kreuz

rasch in zwei Hyperbeln auf, welche grau sind und sehr rasch an Intensität verlieren, wenn der Tisch weitergedreht wird. In der Diagonalstellung sind isochromatische Kurven zu beobachten, und zwar in zwei Quadranten mit von innen nach außen sinkender Interferenzfarbe, in zwei mit steigender. Die Achsenrichtung verläuft durch die beiden Quadranten mit sinkenden Farben. Bei diesen Erscheinungen spielt vielfach elliptisch polarisiertes Licht eine Rolle, namentlich in den Randpartien.

Die Achsenrichtung läßt sich weiters auch so ermitteln, daß man den Tisch um weniges nach beiden Seiten dreht; die Enden des der Achse entsprechenden Balkens verhalten sich beim Uebergang des Kreuzes zu den Hyperbeln homodrom.

Interferenzbilder zweiachsiger Kristalle.

a) Senkrecht zur ersten Mittellinie.

In Fig. 47 ist der Verlauf der Skiodromen bei einem senkrecht zur ersten Mittellinie geschnittenen Kristalle dargestellt. Legt man sich wiederum ein Nicolgitter darüber, wie es randlich durch die Liniensysteme P und A markiert ist, so ist zu erkennen, daß ein ziemlich breiter, verwaschener Balken von oben nach unten, sowie ein schmälerer, schärfer begrenzter Balken von links nach rechts verlaufen muß; ersterer ist der Mittelbalken, letzterer der Achsenbalken. Die Farbenerscheinungen sind hier etwas komplizierter. Es treten zunächst (in der Regel) einige farbige Ringe auf, welche je eine optische Achse umschließen, die folgenden Ringe umziehen dann lemniskatenförmig beide optischen Achsen; die Interferenzfarben steigen von innen nach außen.

Dreht man das Präparat und die Skiodromenprojektion um 45°, so löst sich, wie aus der Figur ersichtlich ist, das Kreuz in zwei Hyperbeln auf, die durch die Orte der optischen Achsen verlaufen. Die farbigen Ringsysteme bleiben erhalten, in der Mitte des Gesichtsfeldes herrscht jetzt Helligkeit. Die beiden Enden der Hyperbel-Aeste, welche dem Achsenbalken entsprechen, verhalten sich homodrom.

b) Senkrecht zur zweiten Mittellinie.

Die Schnitte unterscheiden sich von den zuerst genannten dadurch, daß die Achsenpole meist nicht mehr im Gesichtsfelde liegen, daß der Mittelbalken des schwarzen Kreuzes sehr stark verwaschen ist, daß das schwarze Kreuz sich rascher öffnet. Den Verlauf der Skiodromen zeigt Fig. 50.

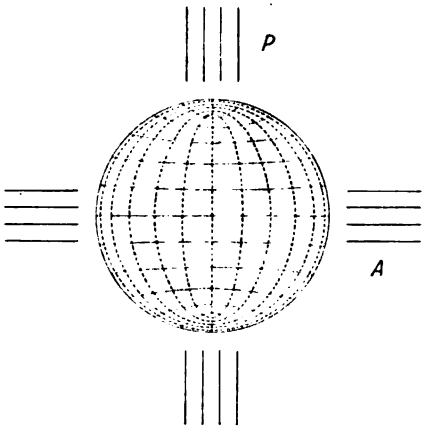


Fig. 50

c) Parallel der Achsenebene.

In gleicher Weise wie bei den einachsigen Kristallen tritt hier ein stark verwaschenes Kreuz auf; die Skiodromenprojektion ist der entsprechenden der einachsigen Kristalle sehr ähnlich. Dieses Kreuz löst sich gleichfalls in zwei Hyperbel-Aeste auf; die homodromen Enden der Hyperbel-Aeste zeigen die Lage jenes Kreuzbalkens an, der der ersten Mittellinie entspricht. Diese Richtung liegt in gleicher Weise wie bei den einachsigen Kristallen in der Diagonalstellung in jenen beiden Quadranten, welche sinkende Farben zeigen.

d) Normal zur optischen Achse.

Schnitte normal zur optischen Achse zeigen, wie man leicht aus den Skiodromen ableiten kann, einen einzigen, schärfer begrenzten Balken, der bei Drehung des Tisches stets im Gesichtsfeld verbleibt. Der Achsenort ist bei stärker doppelbrechenden oder dickeren Platten von farbigen Ringen umgeben; die Richtung der Achsenebene ist durch die Isogyre gegeben, wenn diese gerade gestreckt und parallel einem Nicolhauptschnitt eingestellt wird. Beide Enden derselben sind antidrom, die Isogyre ist bei einer Drehung um 360° viermal gerade gestreckt und dann einem Nicolhauptschnitt parallel, in den vier Zwischenstellungen ist sie gekrümmt, und zwar ist ihre konvexe Seite der ersten Mittellinie zugewandt. Je mehr sich der Wert für 2V dem Betrag von 90° nähert, desto flacher wird die Krümmung der Hyperbel. Im Grenzfalle ist die Isogyre völlig gerade gestreckt in der Diagonalstellung.

e) Normal zur Achsenebene.

Diese Kategorie von Schnitten liefert, wie aus den Skiodromen ersichtlich, dieselbe Erscheinung wie schiefe Schnitte eines einachsigen Kristalls, jedoch geht die Isogyre nur dann gestreckt und einem Nicolhauptschnitt parallel durch die Mitte des Gesichtsfeldes, wenn der Schnitt sehr genau senkrecht zur optischen Achsenebene geführt ist. Das antidrome Ende pendelt etwas stärker hin und her als bei den einachsigen Kristallen.

Die Schnitte senkrecht zu den Hauptschnitten, die durch die optische Normale und erste oder zweite Mittellinie bestimmt sind, liefern stark verwaschene, breite Balken, aus denen man nur bei großer Uebung Details zu entnehmen vermag.

f) Schiefe Schnitte.

Von der größten Wichtigkeit sind schiefe Schnitte, da sie weitaus häufiger zu beobachten sind als jene bevorzugten Schnittlagen, die bis jetzt besprochen wurden. Nun hat F. Becke schon vor längerer Zeit auf ein ausgezeichnetes diagnostisches Merkmal in der Lage der Isogyren dieser Schnitte aufmerksam gemacht, das leider anscheinend noch zu wenig beachtet wird und daher hier näher ausgeführt werden soll. Der gütigen Erlaubnis des Herrn Prof.

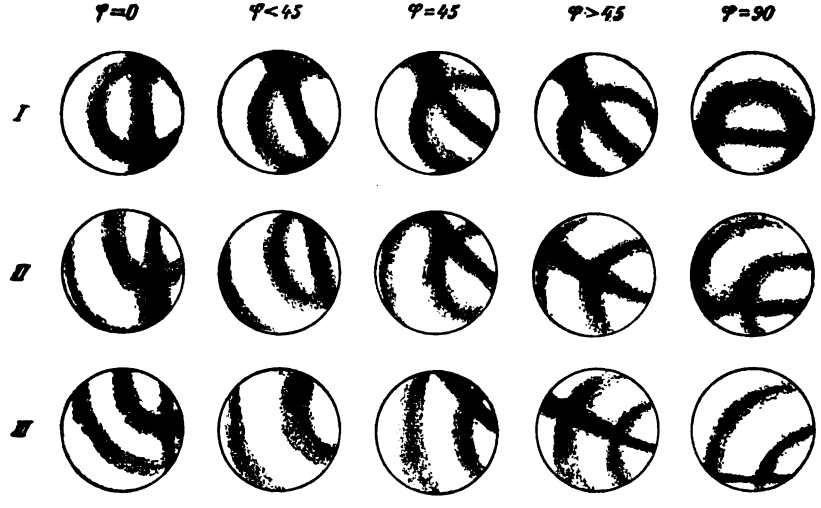


Fig. 51

F. Becke verdanke ich zudem noch die Originalabbildung, zu der ich der diesbezüglichen Mitteilung[1]) wörtlich folgendes entnehme:

„In der Horizontalreihe I liegt die optische Achsenebene noch innerhalb des ersten Drittels des Gesichtsfeldradius. In der Reihe II ist die Achsenebene und die Achse von der Mitte des Gesichtsfeldes weiter gegen den Rand verschoben. In der Reihe III liegt die Achse schon außerhalb des Gesichtsfeldes und die Achsenebene schneidet knapp noch den äußersten Rand davon. In der ersten Vertikalkolumne ($\varphi = 0^0$) ist die Trasse der Achsenebene parallel dem einen, in der fünften ($\varphi = 90^0$) parallel dem zweiten Nicolhauptschnitt. In beiden Fällen hat man eine gerade Isogyre parallel zum Nicolhauptschnitt, sie geht aber nicht durch das Zentrum des Gesichtsfeldes.

Die übrigen Bilder ($\varphi < 45^0$, $\varphi = 45^0$, $\varphi > 45^0$) zeigen die Folge von Veränderungen, die am Interferenzbild bei Drehung des Objekttisches im Uhrzeigersinne zu beobachten sind.

Bei $\varphi > 45^0$ passiert die Isogyre, die nicht gerade gestreckt, sondern etwas gekrümmt ist, das Mittelfeld des Gesichtsfeldes; die zentrale Isogyre bildet mit dem Nicolhauptschnitt einen Winkel. Dies ist die für zweiachsige Kristalle charakteristische Erscheinung, die bei einachsigen Kristallen nicht zustande kommen kann."

Es sei hier daran erinnert, daß bei einachsigen Kristallen stets die zentrale Isogyre, (die durch den Mittelpunkt des Gesichtsfeldes verlaufende Isogyre), einem Nicolhauptschnitt parallel ist.

Dieses verschiedene Verhalten schiefer Schnitte einachsiger und zweiachsiger Kristalle ermöglicht also stets eine Unterscheidung, auch wenn nur wenige und nicht besonders orientierte Schnitte vorliegen.

Dispersionserscheinungen.

Die optischen Achsen, sowie die Hauptschwingungsrichtungen müssen nicht in allen Fällen für alle Teile des Spektrums die gleiche Richtung innerhalb des Kristalles einnehmen. Wohl muß dies bei einachsigen Kristallen der Fall sein, dagegen sind bei den zweiachsigen Kristallen die einzelnen Kristallsysteme durch verschiedene Dispersionserscheinungen unterschieden. Aus Symmetriegründen müssen im rhombischen Systeme die drei Hauptschwingungsrichtungen für alle Farben mit den kristallographischen Achsen zu-

[1]) F. Becke, Tschermak's Min.-Petr. Mitt. **27**, 177 (1908).

sammenfallen; dagegen ist die Größe des Achsenwinkels und im Zusammenhang damit der Wert der Brechungsquotienten für verschiedene Farben verschieden. Es sind also die Interferenzbilder rhombischer Kristalle immer disymmetrisch.

Die Dispersionserscheinungen bei Betrachtung im weißen Lichte werden nun so anzugeben sein, daß die Größe des Achsenwinkels für rotes und blaues Licht miteinander zu vergleichen ist; in der Diagonalstellung treten bei Mineralien mit stärkerer Dispersion statt der schwarzen Hyperbeln an den Orten der optischen Achsen bunt gesäumte Hyperbeln auf. Nach der Farbenverteilung wird nun angegeben: Dispersion der Achsen um die Mittellinie γ beispielsweise $\varrho > v$, was heißen soll, daß der Achsenwinkel für rotes Licht größer ist als für blaues Licht. Erkenntlich ist dieser Fall daran, daß im konkaven Teil der Hyperbel ein blauer Saum auftreten müßte, weil hier die Achse für das rote Licht austritt, also für das rote Licht Dunkelheit herrscht, während auf der konvexen Seite, gegen den Ort der Mittellinie zu, ein roter Saum auftreten müßte. Die Dispersion beider Achsen muß natürlich gleich sein.

Beim monoklinen System muß lediglich eine der Hauptschwingungsrichtungen mit der kristallographischen b-Achse übereinanderfallen. Das hat zur Folge, daß die Interferenzbilder nur monosymmetrisch oder auch dimetrisch sein müssen. Die Dispersion um die Achsen kann verschieden sein, weil jetzt auch Mittelliniendispersion auftritt. Diese Dispersion der Mittellinien hat wiederum zur Folge, daß Schnitte, welche parallel den Mittellinien geführt sind, Dispersion der Auslöschungsschiefe zeigen können, für verschiedene Farben also verschiedene Auslöschungsschiefen ergeben, wie das beispielsweise häufig bei Augiten und Hornblenden zu beobachten ist. Es muß also hier die Dispersion für jede Achse separat bestimmt werden und außerdem wäre festzustellen, ob das Achsenbild nach der Achsenebene oder nach dem Mittelbalken symmetrisch oder ob es dimetrisch ist; im ersten Falle sprechen wir von geneigter Dispersion, im zweiten Falle von horizontaler Dispersion, im dritten von gekreuzter Dispersion.

Im triklinen Systeme ist die Lage der optischen Achsen und der Hauptschwingungsrichtungen für die verschiedenen Farben an keinerlei kristallographische Symmetrie gebunden, es tritt Achsendispersion wie Mittelliniendispersion auf, die Dispersion beider Achsen kann verschieden sein, das Interferenzbild im weißen Licht ist asymmetrisch.

Auswahl der Schnitte für die Bestimmung der Brechungsquotienten.

Es wird in den meisten Fällen die Ermittlung der extremen Werte für die Brechungsquotienten angestrebt werden. Schnitte, welche die beiden extremen Werte, also ε und ω bei einachsigen, α und γ bei zweiachsigen Mineralen für ihre beiden Schwingungsrichtungen zeigen sollen, müssen die höchsten Interferenzfarben haben und parallel der optischen Achse bei einachsigen, parallel der Achsenebene bei zweiachsigen Kristallen geführt sein. Die Lage des Schnittes wird stets durch die Beobachtung des Interferenzbildes zu überprüfen sein, bevor die Bestimmung für jede der beiden Schwingungsrichtungen durchgeführt wird. Derartige Schnitte sind gleichzeitig die für die Bestimmung der Doppelbrechung ($\varepsilon - \omega$, $\gamma - \alpha$) geeigneten. Für die Ermittlung des mittleren Brechungsquotienten sind Schnitte senkrecht zur ersten oder zweiten Mittellinie heranzuziehen, ebenso zur Bestimmung der Doppelbrechung $\beta - \alpha$ oder $\gamma - \beta$.

Bestimmung des optischen Charakters.

Bei einachsigen wie bei zweiachsigen Kristallen lassen sich zwei Typen von Kristallen unterscheiden, die wir mit Hilfe der bei der Betrachtung der Skiodromen eingeführten Begriffe auseinanderhalten wollen. Wir haben Meridian- und Aequatorialskiodromen unterschieden, die den Auslöschungsrichtungen der außerordentlichen und ordentlichen Strahlen bei einachsigen Kristallen entsprachen; es können nun die Meridianskiodromen die Auslöschungsrichtungen der rascheren Strahlen mit den kleineren Brechungsquotienten vorstellen oder aber die der langsameren Strahlen mit den größeren Brechungsquotienten. Im ersteren Falle würde also für einachsige Kristalle die Beziehung gelten $\varepsilon < \omega$, im letzteren Falle $\varepsilon > \omega$, wenn ε und ω die Brechungsquotienten des außerordentlichen und des ordentlichen Strahles vorstellen. Da wir den kleinsten Brechungsquotienten mit α, den größten Brechungsquotienten mit γ bezeichnen wollen, können wir kurz sagen: in ersterem Falle sind die Meridianskiodromen die α-Skiodromen, im zweiten Falle die γ-Skiodromen. Wir sprechen von optisch-negativen und optisch-positiven Kristallen. Genau das gleiche gilt für die zweiachsigen Kristalle bezüglich der Skiodromen im Schnitt senkrecht zur ersten Mittellinie, so daß wir allgemein sagen können:

Bei negativen Kristallen sind die Meridianskiodromen die α-Skiodromen,
bei positiven Kristallen sind die Meridianskiodromen die γ-Skiodromen.

Bei einachsigen Kristallen entspricht das Vorzeichen der Meridianskiodromen dem Brechungsquotienten für die Richtung der optischen Achse, bei zweiachsigen dem für die Richtung der ersten Mittellinie.

Es ist nun mit Hilfe eines Gipsblättchens mit dem Rot der I. Ordnung oder eines Gipskeiles festzustellen, ob ein Kristall optisch positiv oder negativ ist. Wir wollen dies für die verschiedenen möglichen Schnitte gesondert besprechen.

Einachsige Kristalle.

Schnitt senkrecht zur optischen Achse. Die Betrachtung der Skiodromenprojektion ergibt, daß, wenn ein negativer Kristall vorliegt, die Schwingungsrichtungen im linken hinteren und rechten vorderen Quadranten mit den Schwingungen unseres schon bekannten Gipsblättchens übereinstimmt, falls wir dasselbe so einschalten, daß seine Schwingungsrichtung α von links hinten nach rechts vorne verläuft. Diese Stellung des Gipsblättchens (Gipskeiles) wollen wir nach F. Becke als Regelstellung bezeichnen. Die Folge dieser Uebereinstimmung ist die, daß in diesen beiden Quadranten die Farben um eine ganze Ordnung steigen müssen; es wird das schwarze Kreuz mit dem Rot der I. Ordnung erscheinen, an Stelle des Grau tritt Blau II. Ordnung, des Gelb I. Ordnung Gelb II. Ordnung, das Rot I. Ordnung wird in ein Rot II. Ordnung verwandelt. Von Wichtigkeit ist das Auftreten intensiver blauer Flecken (Blau II. Ordnung) im innersten Winkel des roten Kreuzes. In den beiden anderen Quadranten sind dagegen die Schwingungsrichtungen in der Platte und dem Gipsblättchen entgegengesetzt gerichtet, es tritt ein Fallen der Interferenzfarben um eine Ordnung ein. An Stelle des Grau tritt nun Gelb der I. Ordnung auf, darauf folgt ein weißer Ton, dann weiter nach außen Grau; an Stelle des Rot der I. Ordnung entsteht ein schwarzer Ring. Im weiteren Verlauf treten von diesem schwarzen Ring an nach außen zu die Interferenzfarben in gewöhnlicher Anordnung auf. Wichtig ist das Erscheinen von Gelb I. Ordnung im Winkel des Kreuzes.

Bei positiven Kristallen herrscht in dem rechten hinteren und linken vorderen Quadranten Uebereinstimmung der Schwingungsrichtungen, es ist also jetzt in diesen beiden Quadranten ein Steigen

der Farben wahrzunehmen, während nun für den linken hinteren und rechten vorderen das Fallen der Farben eintritt. Da sich das Steigen der Farben durch das Auftreten eines blauen Tones, das Fallen durch das Auftreten eines gelben Tones im Winkel des roten Kreuzes zu erkennen gibt, gilt als Schema für diese Bestimmung bei Einschaltung des Gipsblättchens in Regelstellung:

(−) links hinten, rechts vorn — Steigen der Farben, blauer Ton,
rechts hinten, links vorn — Fallen der Farben, gelber Ton,
(+) rechts hinten, links vorn — Steigen der Farben, blauer Ton,
links hinten, rechts vorn — Fallen der Farben, gelber Ton.

Läßt sich das Fallen und Steigen der Farben nicht feststellen, sei es, daß die Ringe zu eng aufeinanderfolgen, oder daß infolge von Absorption die Farben undeutlich sind, so bedient man sich eines Gipskeiles von derselben Orientierung wie das Gipsblättchen sie besitzt (α Längsrichtung), ebenfalls in Regelstellung. In den beiden Quadranten, in denen die Schwingungsrichtungen übereinstimmen, wandern beim Einschieben des Keiles die farbigen Ringe zum Zentrum des Kreuzes, weil ja die Farben steigen. In den beiden anderen Quadranten wandern dagegen die Ringe nach außen, wenn wir von der Veränderung innerhalb des ersten Ringes bis zum Rot der I. Ordnung absehen. Wir hätten also folgendes Schema aufzustellen (für die Regelstellung des Gipskeiles):

(−) links hinten, rechts vorn — Wandern der Ringe zum Zentrum,
rechts hinten, links vorn — Wandern der Ringe vom Zentrum,
(+) rechts hinten, links vorn — Wandern der Ringe zum Zentrum,
links hinten, rechts vorn — Wandern der Ringe vom Zentrum.

Schnitt schief zur optischen Achse. Wir wollen die Isogyre so einstellen, daß sie von vorn nach rückwärts verläuft und daß das homodrome Ende rückwärts liegt; dann entspricht der Teil rechts von der Isogyre dem rechten vorderen Quadranten, der Teil links dem linken vorderen Quadranten, es muß also die Interferenzfarbe bei negativen Kristallen rechts steigen, bei positiven Kristallen links steigen. Wir hätten für diese Stellung der Isogyre und Regelstellung des Gipsblättchens das Schema:

(−) rechts von der Isogyre — Steigen der Interferenzfarben,
links von der Isogyre — Fallen der Interferenzfarben,
(+) links von der Isogyre — Steigen der Interferenzfarben,
rechts von der Isogyre — Fallen der Interferenzfarben.

Schnitt parallel der optischen Achse. In diesem Falle ist zunächst festzustellen, in welcher Richtung die optische Achse im Präparat verläuft. Es ist dies entweder daran zu erkennen, daß von den beiden Balken des Kreuzes, welches sich bei Drehung des Tisches zu zwei Hyperbeln auflöst, sich der der Achsenrichtung entsprechende Balken homodrom verhält, oder ist die Achsenrichtung durch Beobachtung der Interferenzfarben in der Diagonalstellung zu erkennen; sie geht durch die beiden Quadranten mit fallenden Farben. Wenn diese Richtung so eingestellt wird, daß sie von links hinten nach rechts vorn verläuft, so steigt bei negativen Kristallen bei Beobachtung im parallelen Licht und bei Einschaltung des Gipsblättchens in Regelstellung die Interferenzfarbe, bei positiven Kristallen fällt sie. Man geht, um dies zu beobachten, nachdem die Richtung der Achse ermittelt und in die angegebene Richtung gebracht wurde, zur Beobachtung im parallelen Lichte über. Für die angegebenen Stellungen des Präparates und des Gipsblättchens ergibt sich also das Schema:

(—) Steigen der Interferenzfarbe (im parallelen Lichte),
(+) Fallen der Interferenzfarbe (im parallelen Lichte).

Zweiachsige Kristalle.

Schnitt senkrecht zur ersten Mittellinie. Da bei diesen Interferenzbildern die farbigen Ringe um jede optische Achse angeordnet sind und zumeist erst Ringe mit höheren Farben den Ort der Mittellinie und beide Achsen lemniskatenförmig umschließen, ist das Augenmerk zunächst auf die Ringe um die beiden Achsen zu lenken. Im Prinzip gilt hier genau das gleiche Schema; wie die Betrachtung der Skiodromenprojektion lehrt, stimmen auch hier im linken hinteren und rechten vorderen Quadranten die Schwingungsrichtungen negativer Kristalle mit denen des Gipsblättchens in Regelstellung überein. Es wird also ein Steigen der Farben in diesen Quadranten eintreten, das namentlich in dem Bereich zwischen dem Achsenbalken und dem ersten farbigen Ring gut zu beobachten sein wird. Auch hier wird sich das Steigen der Farben in dem Auftreten des Blau der II. Ordnung an Stelle des Grau I. Ordnung äußern, während in den beiden anderen Quadranten ein gelber Ton an die Stelle des Grau der I. Ordnung tritt und an Stelle des Halbringes mit dem Rot der I. Ordnung nunmehr ein schwarzer Ring auftritt. Für diese Art von Schnitten läßt sich also genau das gleiche Schema aufstellen, wie für einachsige Kristalle, nur treten die Farben

bloß in dünnen Platten im Winkel des schwarzen Kreuzes auf, sonst sind sie rings um den Achsenort zu beobachten:

(−) links hinten, rechts vorn — Steigen der Interferenzfarben,
rechts hinten, links vorn — Fallen der Interferenzfarben,
(+) rechts hinten, links vorn — Steigen der Interferenzfarben,
links hinten, rechts vorn — Fallen der Interferenzfarben.

Ist die Farbenänderung in der Stellung nicht zu erkennen, in der das schwarze Kreuz geschlossen erscheint, dann kann man auch in der Diagonalstellung die Beobachtung vornehmen, und zwar wollen wir die Verhältnisse für jene Diagonalstellung in Betracht ziehen, in der die Richtung der Achsenebene (die Verbindung der Hyperbelscheitel) von links hinten nach rechts vorn verläuft. Wenn wir die Skiodromenprojektion zu Rate ziehen, sehen wir, daß bei positiven Kristallen in dieser Stellung die Schwingungsrichtungen in der Mitte des Gesichtsfeldes (ohne Rücksicht auf die Quadrantenteilung), mit den Schwingungsrichtungen des Gipsblättchens in Regelstellung übereinstimmen. Es muß also ein Steigen der in der Mitte des Gesichtsfeldes anftretenden Interferenzfarbe zu beobachten sein. Bei negativen Kristallen muß umgekehrt Fallen der Farben eintreten. Es gilt also für die angegebene Stellung des Präparates das Schema:

(+) Steigen der Interferenzfarbe in der Mitte des Gesichtsfeldes,
(−) Fallen der Interferenzfarbe in der Mitte des Gesichtsfeldes.

Bei starken Dispersions- oder Absorptionserscheinungen, bei sehr starker Doppelbrechung oder größerer Dicke des Präparates ist ein Farbenunterschied häufig schwer festzustellen. In diesen Fällen kann man sich wiederum eines Gipskeiles bedienen. Wir wollen den Gipskeil in Regelstellung einschieben und die Richtung der Achsenebene in jene Diagonalstellung bringen, in der dieselbe von links hinten nach rechts vorne verläuft. Wir ersehen aus der Skiodromenprojektion, daß in dieser Stellung bei positiven Kristallen Uebereinstimmung der Schwingungsrichtungen im Präparat und Gipskeil für denjenigen Teil des Gesichtsfeldes herrscht, der zwischen den beiden Hyperbelscheiteln, den Orten der optischen Achsen, liegt. Demnach werden daselbst beim Einschieben des Gipskeiles die Farben allmählich steigen, d. h. die in diesem Teile des Gesichtsfeldes liegenden Teile der äußeren Ringe wandern nach innen gegen die Achsen zu, die Ringe um die Achse werden enger und wandern zur Achse, die lemniskatenförmigen Ringsysteme schnüren sich stärker ein, schließlich trennt sich ein solches lemniskatenförmiges Band, der

rechte und linke Teil bildet je einen geschlossenen Halbring, der sich bei weiterem Einschieben des Keiles näher zur Achse bewegt.

Bei negativen Kristallen ist gerade das Entgegengesetzte wahrzunehmen; die Halbringe um die Achsen werden beim Einschieben des Keiles weiter, wandern von den Achsen weg, schließlich vereinigen sie sich zu einer Linie und diese wandert dann noch mehr nach außen. Infolge der sukzessiven Vermehrung des Gangunterschiedes verschieben sich die Orte gleichen Gangunterschiedes stetig in der angegebenen Weise. Wir hätten als Schema für diese Erscheinungen bei Einhaltung der angeführten Stellung der Achsenebene und Regelstellung des Gipskeiles im Gesichtsfelde zwischen den Achsenpolen:

(−) Wandern der Ringe von den Achsen,

(+) Wandern der Ringe zu den Achsen

zu verzeichnen.

Schnitt senkrecht zur zweiten Mittellinie. Für diese Kategorie von Schnitten gilt das gleiche, nur wird es schwer sein, den Ort der optischen Achse noch im Gesichtsfelde zu beobachten, dadurch wird die Beobachtung der Veränderungen innerhalb der intensiven Farben der niederen Ordnungen oft unmöglich. Ein sicheres Urteil über den optischen Charakter des Minerales kann man nur dann erlangen, wenn man mit Sicherheit die Größe des Achsenwinkels kennt.

Schnitt senkrecht zur optischen Achse. Diese Schnitte geben, wie F. Becke gezeigt hat, stets eine eindeutige Auskunft über den optischen Charakter eines Minerales und sind daher für diesen Zweck die brauchbarsten. Wenn die Isogyre in einem solchen Schnitt gerade gestreckt und parallel einem Nicolhauptschnitt verläuft, gibt sie die Richtung der Achsenebene an. Man hat nun derart um 45° zu drehen, daß die Richtung der Achsenebene von links hinten nach rechts vorne verläuft und das Gipsblättchen in Regelstellung einzuschalten. Dann stimmen innerhalb der Hyperbelkrümmung die Schwingungsrichtungen für einen negativen Kristall mit denen des Gipsblättchens überein, wie sich aus der Skiodromenprojektion ergibt, während außerhalb der Höhlung der Hyperbel die Schwingungsrichtungen entgegengesetzt verlaufen. Es werden also in dem von der konkaven Seite der Hyperbel umschlossenen Teile die Interferenzfarben in diesem Falle steigen, auf der konvexen Seite der Hyperbel fallen. Für positive Kristalle kehrt sich das Verhalten um, so daß wir das Schema für die angegebenen Stellungen zu verzeichnen hätten:

(−) Steigen der Interferenzfarbe in dem von der Hyperbel umschlossenen Felde,
(+) Fallen der Interferenzfarbe in dem von der Hyperbel umschlossenen Felde.

Wenn der Achsenwinkel sich dem Werte $2V = 90°$ nähert, ist die Entscheidung über den Sinn der Krümmung bisweilen schwierig, in den übrigen Fällen ist diese Bestimmung des optischen Charakters sehr empfindlich und auch deshalb zu empfehlen, weil damit gleichzeitig ein Urteil über die Größe des Achsenwinkels erlangt wird.

Auch in diesem Schnitt kann man sich eines Gipskeiles zur Feststellung des optischen Charakters bedienen. Die Achsenebene soll von links hinten nach rechts vorn verlaufen, der Gipskeil wird in Regelstellung eingeschoben. Da bei positiven Kristallen im konkaven Teil der Hyperbel die Schwingungsrichtungen im Präparat und in der Platte entgegengesetzt liegen (vergleiche die Skiodromenprojektion), wird hier ein Fallen der Farben eintreten, die Ringe werden innerhalb des konkaven Teiles vom Achsenorte weg nach außen gegen den Rand des Gesichtsfeldes wandern. Dagegen sind auf der konvexen Seite der Hyperbel die Schwingungsrichtungen gleichsinnig gelagert, hier wandern die Ringe zum Achsenorte, das ist, da der Achsenort in der Mitte des Gesichtsfeldes liegt, in der gleichen Richtung wie im konkaven Teil der Hyperbel. Bei einem negativen Kristall wandern dagegen die Ringe im konkaven Teil zum Achsenort und im konvexen Teil vom Achsenort weg. Als Schema wäre zu vermerken (für die angegebenen Stellungen):
(−) Wandern der Ringe im konkaven Teil der Hyperbel zum Achsenort,
(+) Wandern der Ringe im konkaven Teil der Hyperbel vom Achsenort.

In dem der konvexen Seite der Hyperbel zugekehrten Felde wandern die Ringe zwar hinsichtlich des Achsenortes im entgegengesetzten Sinne, absolut genommen jedoch in der gleichen Richtung.

Schnitte parallel der Achsenebene. Für diese Schnitte gilt dasselbe wie für Schnitte einachsiger Mineralien; es entspricht die Richtung der optischen Achse der einachsigen Kristalle hier der Richtung der ersten Mittellinie. Durch Kombination der konoskopischen Betrachtung mit der im parallelen Licht wird der optische Charakter ermittelt.

Schnitte senkrecht zur Achsenebene. Nur nebenbei sei hier erwähnt, wie man an einem solchen Schnitt feststellt, nach welcher Seite der Isogyre die Mittellinie α, nach welcher γ geneigt ist. Zur Ermittlung der optischen Orientierung ist diese Kenntnis

oft von Vorteil, wenn auch nicht unmittelbar daraus der optische Charakter erschlossen werden kann. Wird die Isogyre von rechts nach links gerade gestreckt eingestellt und steigt bei Einschaltung des Gipsblättchens in Regelstellung die Interferenzfarbe oberhalb der Isogyre, während unterhalb ein Fallen zu beobachten ist, dann liegt die Mittellinie α rechts, die Mittellinie γ links. Sind Steigen und Fallen umgekehrt zu beobachten, kehrt sich auch die Lage von α und γ um.

Schiefe Schnitte. Für diese Schnitte hat F. Becke eine Wahrscheinlichkeitsbestimmung angegeben, die auf der Ermittelung der sogenannten optischen Reaktion fußt. Stellt man die Isogyre so ein, daß sie dem Nicolhauptschnitt von vorn nach rückwärts parallel geht oder mit ihm einen Winkel einschließt, der kleiner als 45° ist und liegt weiter das homodrome Ende der Isogyre rückwärts, dann steigt bei negativer Reaktion die Interferenzfarbe rechts von der Isogyre, während sie bei positiver Reaktion links steigt; auf der anderen Seite der Isogyre findet dann ein Fallen der Interferenzfarbe statt.

Ist die optische Reaktion für alle Durchschnitte gleich gefunden, so ist mit großer Wahrscheinlichkeit der optische Charakter derselbe wie die optische Reaktion.

Messungen im konvergenten Lichte.

Wenn uns auch die bloße Betrachtung der Interferenzbilder eine Reihe von Daten an die Hand gibt, die zur Unterscheidung und Erkennung der Produkte führen, so muß doch das Bestreben darauf gerichtet sein, die Erscheinungen nicht bloß qualitativ, sondern auch quantitativ zu verfolgen. Auch in dieser Hinsicht hat F. Becke[1]) im Verlaufe längerer Zeit Methoden ausgearbeitet, deren Fehlergrenze bei genauer Durchführung sehr gering ist und die zufolge ihrer umfassenden Verwendbarkeit, ihrer leichten Durchführbarkeit und der geringen dazu nötigen Apparatur allen anderen Methoden weitaus überlegen sind. Es läßt sich nach diesen Methoden nicht nur beispielsweise die Größe des Achsenwinkels ermitteln, sondern es läßt sich jede beliebige Richtung innerhalb des Gesichtsfeldes genau nach Azimut und Zentraldistanz, also eindeutig festlegen. So haben diese Methoden zum Beispiel bei der Feldspatbestimmung einen durchgehenden Erfolg zu verzeichnen gehabt, weil es möglich wurde, den Winkel verschiedener optischer Achsen in den einzelnen Zwillings-

[1]) F. Becke, Tschermak's Min.-Petr. Mitt. **14**, 415, 563 (1894), **16**, 180, **26**, 509, sowie Denkschriften der Wiener Akad. **75**, I, 88 ff., 108.

lamellen gegeneinander zu messen, weiter auch die Winkel zwischen den Richtungen der Achsenebene zu messen. Weiter ergibt sich bei Anwendung dieser Methoden eine große Fülle von Nebenbeobachtungen.

Ausmessung von Achsenbildern nach der Methode von F. Becke.

Die konoskopischen Methoden beruhen auf dem Prinzip, die Interferenzbilder mittels einer Camera lucida auf einem Zeichenblättchen abzubilden, das in gleichem Sinne und um gleiche Beträge wie das Präparat während der Messung gedreht wird. Zu diesem Zwecke verwendet F. Becke einen Zeichenapparat mit Abbe'schen Würfel, sowie einen neben dem Mikroskop auf gemeinsamer Unterlage anzubringenden drehbaren Zeichentisch in der Anordnung, wie dies Fig. 52 zeigt, die ich der Firma C. Reichert in Wien verdanke. Der Zeichenapparat besteht im wesentlichen aus einem unter

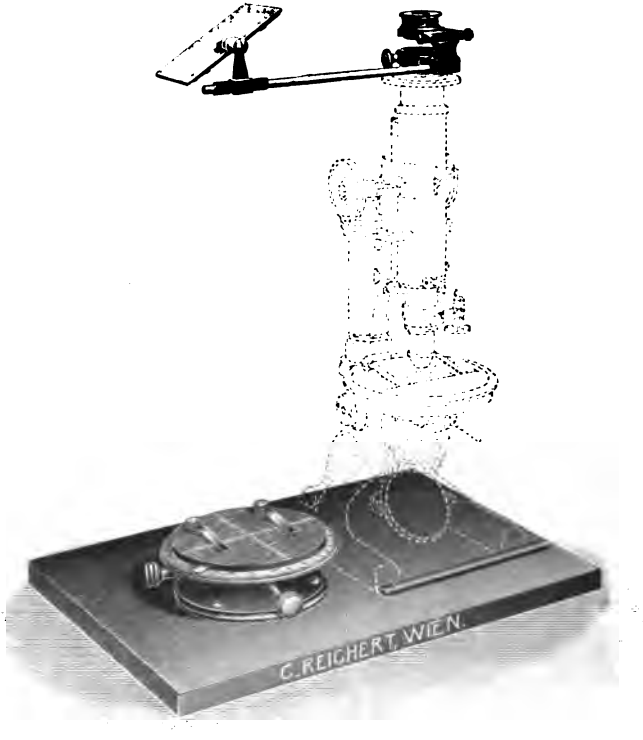


Fig. 52

45° gestellten Spiegel, der an einem entsprechend langen Arm befestigt ist, und einem über dem Okular aufsetzbaren Abbe'schen Würfel. Dieser Würfel ist nach der Diagonalebene durchschnitten, auf dieser Fläche versilbert und hat in der Mitte eine kreisförmige kleine Ausnehmung in der Versilberung. Man erblickt durch diese Oeffnung im Belage das Interferenzbild und gleichzeitig den Zeichentisch.

Um nun beispielsweise den Ort einer Achse einzutragen und im Raume festzulegen, verfährt man folgendermaßen:

Zunächst wird Objekttisch, Objektiv und Ausnehmung des Glaswürfels genauest zentriert; zu dieser Zentrierung stehen uns die Zentrierschrauben des Mikroskoptubus zur Verfügung, außerdem ist aber der Abbe'sche Würfel mit Hilfe kleiner Schrauben zentrierbar. Die Zentrierung erfolgt derart, daß über dem Glaswürfel ein Ramsden-Okular (eine aplanatische Lupe) aufgesetzt wird, mit welcher man durch die Ausnehmung im Belage des Würfels das Präparat einstellen kann. Ist diese Zentrierung erfolgt, so wird der Zeichentisch zentriert. Es muß der Mittelpunkt des Gesichtsfeldes im Mikroskop (bei eingeschaltetem Analysator und entferntem Okular, wenn das Interferenzbild direkt beobachtet wird) mit der Mitte des Zeichentisches übereinstimmen. Die rohe Zentrierung ist schon beim Aufsetzen der Camera lucida mit Hilfe der Stellschrauben, welche den Zeichenapparat halten, erfolgt. Die genaue Zentrierung wird nun durch die Stellschrauben des Zeichentisches bewirkt. Die Mitte des Zeichentisches ist mit konzentrischen Kreisen umgeben, die zweckmäßig licht gefärbt sind und die man durch Bewegung der Stellschrauben so einstellt, daß sie bei Drehung des Zeichentisches immer konzentrisch zu der Umgrenzung des Gesichtsfeldes verlaufen. Die Armlänge des Spiegels muß so gewählt sein, daß der Spiegel unter 45° zu stehen kommt.

Um Fehler zu vermeiden, blickt man stets in gleicher Weise in das Mikroskop; das läßt sich dadurch erreichen, daß man beispielsweise ein Stück Kreide so neben den Apparat legt, daß es gerade an eine Ecke des vom Spiegel gelieferten Bildes zu liegen kommt. Nun ist immer derart die Beobachtung vorzunehmen, daß die Lage dieses Gegenstandes die gleiche bleibt. (M. Stark.)

Die auftretende Parallaxe vermag keine nennenswerten Fehler hervorzurufen. Zumeist werden die Interferenzbilder direkt ohne Zuhilfenahme der Bertrand'schen Lupe beobachtet.

Ist nun alles zentriert, so kann die Uebertragung des Achsenbildes erfolgen; diese erfolgt auf einen matten, schwarzen Karton

mit Hilfe von hellen Oelkreidestiften. Zunächst bringt man den Achsenbalken in die Stellung parallel einem Nicolhauptschnitt. In dieser Stellung ist der Balken gerade gestreckt; meist genügt die bloße Einstellung anf den gerade gestreckten Balken, um die Parallelstellung zu einem Nicolhauptschnitt zu erreichen. Erleichtert wird diese Einstellung noch dadurch, daß die Umrisse des Analysators vielfach zu sehen sind und bei den meisten Mikroskopen Nicol'sche Prismen mit rechtwinkeliger Umgrenzung als Analysator verwendet werden. Ist die Einstellung auf diese Weise nicht scharf genug zu erreichen, dann verfährt man nach Prof. F. Becke folgendermaßen: Auf den Zeichentisch wird ein mit einem System paralleler Linien versehenes Blättchen gebracht, sodann das Okular eingeschaltet und nun mit Hilfe des Zeichenapparates dieses Liniensystem parallel einem der Fäden des Fadenkreuzes eingestellt. Sodann entfernt man das Okular, stellt das Interferenzbild ein und kann nun die Isogyre ganz genau auf die Richtung des Liniensystems einstellen. Das Blättchen wird nun durch jenes ersetzt, auf welchem die Zeichnung gemacht werden soll, die Stellung der Isogyre am Nonius des Objekttisches abgelesen. Man kann auch das erste Blättchen zur Zeichnung verwenden, dann zieht man nur eine Linie auf demselben, und zwar, indem man das Okular einschaltet und sodann die Richtung des einen Fadens durch ein weißes Kartonlineal (Visitkarte) auf das Blättchen überträgt. Nun entfernt man das Okular und stellt den Balken dieser festgelegten Richtung parallel. Man liest sodann die Stellung des Objekttisches ab, stellt den Zeichentisch auf die gleiche Gradzahl ein und beginnt mit der Uebertragung des Interferenzbildes auf den Zeichenkarton.

Man fährt dem Balken möglichst zentral nach, sodann dreht man Objekttisch wie Zeichentisch um den Betrag von 30° und zieht auch in dieser Stellung die Isogyre nach; nun kehrt man zur Ausgangsstellung zurück und dreht im entgegengesetzten Sinne Präparat und Zeichentisch um 30°, zieht abermals die Isogyre nach. Da der Ort der Achse der einzige Punkt der Isogyre ist, der beim Drehen des Durchschnitts seinen Ort nicht wechselt, so müssen sich die drei Linien in einem Punkte, dem Orte der optischen Achse, schneiden. Ist dies nicht der Fall, sondern entsteht ein Fehlerdreieck, so ist dafür die mangelnde Zentrierung verantwortlich zu machen.

Nun wiederholt man die gleiche Prozedur für eine um 180° gedrehte Stellung des Zeichentisches, während man den Objekttisch wie bei der ersten Eintragung dreht. Immer müssen aber Objekt-

tisch und Zeichentisch im gleichen Sinne und um gleiche Beträge gedreht werden. In der Mitte der Verbindungsgeraden der beiden so erhaltenen Punkte für die optische Achse liegt der Mittelpunkt des Gesichtsfeldes. Aus dem Linearabstande des Ortes der optischen Achse läßt sich, wie wir unten sehen werden, die Zentraldistanz im Winkelwert ermitteln. Wenn man nun noch eine Zwillingslamelle, einen Spaltriß, eine Umgrenzungslinie etwa als Bezugsrichtung auf das Zeichenblättchen überträgt, so kann man den Ort der Achse auch nach dem Azimut und damit eindeutig im Präparat festlegen. Man fügt zu diesem Zweck das Okular ein und überträgt bei gleicher Stellung des Objekttisches und Zeichentisches die Bezugsrichtung mit Hilfe eines weißen Kartonlineales. Nunmehr erübrigt nur noch die Auswertung des Zeichenblättchens. Die Orte der optischen Achse sowie der Mittelpunkt des Blättchens werden durch feine Nadelstiche bezeichnet und der Azimutwinkel mit einem Transporteur abgelesen, der Zentralabstand mit einem Präzisionsmaßstab gemessen.

Dieser Linearabstand ist nun proportional dem Sinus jenes Winkels, den die Achsenrichtung mit der Mikroskopachse einschließt, und zwar gilt für die Abhängigkeit beider Werte voneinander die Beziehung

$$\frac{d\,k}{\beta} = \sin \varphi,$$

worin d den linearen Abstand, β den mittleren Brechungsquotienten, φ den wahren Wert des Winkels der Achsenrichtung mit der Mikroskopachse bedeutet; k ist ein Proportionalitätsfaktor und ist vom Instrument abhängig. Der Wert für k wird auf folgende Weise gefunden: Für den scheinbaren Winkel einer Richtung mit der Mikroskopachse gilt die Beziehung

$$d\,k = \sin E.$$

Wenn man an einem Blättchen senkrecht zur 1. Mittellinie mit bekanntem scheinbaren Achsenwinkel mit der Zeichentischmethode den Abstand der Achsenorte bestimmt, erhält man, da jetzt die Werte 2d und 2E bekannt sind, ohne weiteres die Größe k. Da man weiters den Brechungsquotienten β ermitteln kann oder aber einen Wert aus den Tabellen der petrographischen Bestimmungsbücher entnehmen kann, sind nunmehr alle Größen in dem Ausdruck $\frac{d\,k}{\beta}$ bekannt und damit auch der Winkel φ gefunden.

Um nicht in jedem einzelnen Falle eine Rechnung vornehmen zu müssen, kann man nach F. Becke für die Beziehung

$$d\,k = \sin E$$

und ebenso für die Beziehung

$$\frac{d\,k}{\beta} = \sin \varphi$$

Kurven konstruieren. Es werden auf der Abszissenachse eines rechtwinkeligen Koordinatensystemes die Werte für d von Millimeter zu Millimeter aufgetragen; die zugehörigen Werte für φ, die auf der Ordinatenachse aufgetragen werden, erhält man, wenn man die einzelnen Werte von d mit $\frac{k}{\beta}$ multipliziert und für diesen Wert, der den Sinus des Winkels φ darstellt, in den Tabellen den Wert für φ aufsucht. Zweckmäßig konstruiert man übereinander Kurven für die Werte $\beta = 1{,}5$, $\beta = 1{,}6$, $\beta = 1{,}7$ und kann dann je nach dem Werte von β im konkreten Falle interpolieren. Die Kurve für den zugehörigen scheinbaren Winkel kann man gleichfalls konstruieren, es entfällt die Division durch β.

Der Wert k ist der reziproke Wert der sogenannten Mallardschen Konstante des Mikroskopes. E. Mallard schreibt die Beziehung zwischen der linearen Entfernung eines Punktes des Interferenzbildes und dem entsprechenden scheinbaren Winkel der zugehörigen Richtung mit der Mikroskopachse

$$d = \varkappa \sin E.$$

Nach E. A. Wülfing ist die Größe k für verschiedene Winkelwerte verschieden. (Rosenbusch-Wülfing I, 1, 330.) Die großen Unterschiede, welche E. A. Wülfing bei der Prüfung einer α-Monobromnaphthalin-Immersion nach Voigt und Hochgesang fand, treffen für das von F. Becke[1]) geprüfte Trockensystem sowie Wasser-Immersionssystem (mit bedeutend kleinerer Apertur als das von E. A. Wülfing untersuchte System) nicht zu; die Unterschiede sind hier viel kleiner. Und zwar wird bei dem Trockensystem die Größe k von innen nach außen kleiner, bei dem Immersionssystem dagegen größer. Die Abweichung ist so groß, 3—5 Proz., daß sie bei genauen Messungen berücksichtigt werden muß; dagegen übersteigen bei gewöhnlichen Messungen die Fehler dieser Messungen die Veränderlichkeit der Größe k, so daß in diesen Fällen k als konstant angesehen werden kann. F. E. Wright ist zu ähnlichen Ergebnissen wie F. Becke gekommen[2]).

[1]) F. Becke, Tschermak's Min.-Petr. Mitt. **26**, 509 (1907).

[2]) Am. Journ. of Science **24**, 328 (1907).

Um den Wert für k zu ermitteln, wird also ein Blättchen mit bekanntem Achsenwinkel ausgemessen; es ist stets der Mittelwert einer größeren Anzahl möglichst sorgfältiger Bestimmungen für die Berechnung der Größe k zu verwenden; außerdem muß die Mittellinie möglichst gut mit der Mikroskopachse übereinstimmen. Zu diesem Zwecke wird der Achsenbalken wie der Mittelbalken gezeichnet, der Schnittpunkt beider muß in den beiden um 180° verwendeten Stellungen übereinanderfallen. Diese Bedingungen erfüllt am besten ein Spaltblättchen von Muskovit, mit welchem man zweckmäßig die Messungen vornimmt.

Wenn beide Achsen in einem Durchschnitt im Gesichtsfelde zu beobachten sind, so erfährt man unmittelbar den Wert für 2V. Zumeist wird dies nicht der Fall sein und man wird nur die Mittellinie und die eine Achse im Gesichtsfelde beobachten. Man zeichnet den Ort der Mittellinie als Kreuzungspunkt der Isogyren in der Normalstellung sowie den Achsenort in zwei um 180° verwendeten Stellungen ein, wertet das Blättchen aus; wenn der Ort der Mittellinie nicht mit dem Mittelpunkte des Gesichtsfeldes übereinstimmt, was im allgemeinen der Fall sein wird, so ist nach F. Becke eine Korrektur für den Wert V vorzunehmen, und zwar wird dieser Wert entsprechend dem scheinbaren Abstand der Mittellinie vom Mittelpunkte des Gesichtsfeldes zu ändern sein. Es ist nämlich die Eintragung des Ortes der Mittellinie mit Fehlern behaftet, und zwar ist der wirkliche Wert V vom Achsenorte kleiner als der scheinbare, in der Zeichnung ermittelte Wert.

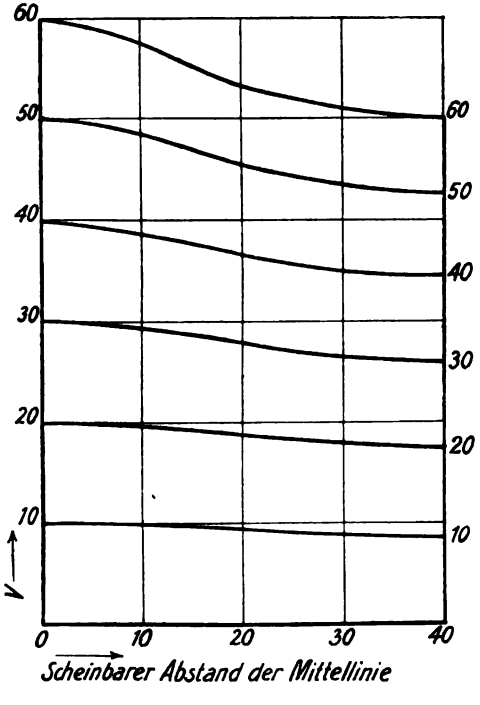


Fig. 53

F. Becke hat für diese Korrektur eine Kurvenfigur konstruiert, die in Fig. 53 wiedergegeben ist. Auf der Abszisse ist der

Wert für die Abweichung der Mittellinie vom Mittelpunkte des Gesichtsfeldes aufgetragen. Hier geht man auf der zugehörigen Ordinate bis zu jener Kurve aufwärts, welche dem gefundenen Wert von V entspricht (die fehlenden Kurven sind leicht zwischen die eingetragenen zu interpolieren) und liest dann links den zu dem gefundenen Punkt gehörigen Wert auf der Ordinatenachse ab. Diese Tabelle gilt streng nur für den Fall, daß die Achsenebene durch den Mittelpunkt des Gesichtsfeldes verläuft, doch in großer Annäherung auch für allgemein schiefe Schnitte.

Bei dieser Korrektur ist immer festzuhalten, daß der Ort der Mittellinie zu korrigieren ist; wenn man beispielsweise mit den aus dem Blättchen erhaltenen Werten in die stereographische Projektion eingeht, die uns eine weitergehende Ausnützung der ermittelten Werte gestattet und deren Kenntnis allgemein vorausgesetzt werden darf, so ist stets der Ort der Achse der richtig eingetragene Punkt. Das Eingehen in die stereographische Projektion wird namentlich dann nötig, wenn die Messungen an verschiedenen Lamellen von Zwillingen ausgeführt wurden und nun die einzelnen Messungen miteinander in Verbindung gebracht werden sollen; so ist bei Feldspatbestimmungen mit den ermittelten Werten stets eine stereographische Projektion zu zeichnen, aus der dann eine ganze Reihe von Werten und Nebenbeobachtungen genauer abzulesen sind, als es das bloße Ausmessen des Blättchens erlaubt.

In den weitaus meisten Fällen wird die oben angegebene Ermittlung des zu einem linearen Abstande gehörigen Winkelwertes genau genug sein. Für ganz genaue Messungen hat F. Becke[1]) eine Konstruktion angegeben, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen wird. Diese Konstruktion korrigiert den Fehler, den man dadurch begeht, daß man den linearen Abstand der Achsenorte in der Zeichnung als genau gleichlang annimmt wie den linearen Abstand der Punkte im Interferenzbild. Doch wird diese Konstruktion für die Zwecke des Bestimmens von Mineralen überflüssig.

Der Achsenwinkel läßt sich auch dann ermitteln, wenn nur die optische Achse im Gesichtsfelde erscheint; F. Becke hat eine Methode angegeben, bei welcher aus der Krümmung der Hyperbel bei der Tischdrehung mit einer verhältnismäßig kleinen Fehlergrenze die Größe des Achsenwinkels ermittelt wird. (Einzelheiten in der Originalarbeit, Tschermak's Min.-Petr. Mitt. **24**, 35 [1905].)

[1]) F. Becke, Tschermak's Min.-Petr. Mitt. **16**, 180 (1897).

Man kann mit diesen Methoden nicht nur Achsenwinkel messen, sondern, wie schon mehrfach erwähnt, auch in verschiedenen Zwillingslamellen, beispielsweise von Feldspaten, von Hornblenden, die Richtungen von Mittellinien und Achsen gegeneinander festlegen und so gewisse Werte ermitteln, die zur genauen Bestimmung von größtem Werte sind. Es wird zu diesem Zweck zunächst das Interferenzbild der einen Zwillingslamelle gezeichnet, dann mit Hilfe des Schlittentisches die andere Lamelle eingestellt und nun auf dem gleichen Zeichenblättchen auch das Interferenzbild der zweiten Lamelle verzeichnet; außerdem wird eine Ausgangsrichtung, etwa die Trasse der Zwillingsebene, eingezeichnet, dann das Blättchen ausgewertet und diese Werte in einer stereographischen Projektion verwendet.

Bei Mineralien, welche verschiedene Zonen erkennen lassen, ist häufig durch Einzeichnung der Interferenzbilder der einzelnen Zonen der allmähliche oder sprunghafte Wechsel in der optischen Orientierung zu verfolgen. Durch Kombinierung von Beobachtungen im parallelen Lichte mit diesen Messungsresultaten gelingt es oft, Werte zu ermitteln, die sonst nicht gefunden worden wären. Kennt man beispielsweise die verschiedene Auslöschungsschiefe derartiger Zonen und Anwachspyramiden und kann man in geeigneten Schnitten die gegenseitige Verschiebung der Achsenorte messen, so ergibt sich, wenn für ein Glied der Achsenwinkel bekannt ist, daraus für alle anderen Glieder der Achsenwinkel; umgekehrt läßt sich durch die gegenseitige Verschiebung der Orte der Mittellinien die Auslöschungsschiefe in gewissen Zonen ermitteln.

Für die Feldspatbestimmungen hat F. Becke[1]) genau ausgearbeitete Verwendungsmöglichkeiten seiner Methoden gegeben. Aber auch in allen anderen Gruppen von Mineralien sind diese Methoden gleich brauchbar.

Die Klein'sche Lupe mit Mikrometer.

Zur Ausmessung von Achsenbildern empfahl F. Becke[2]) vor Einführung der Zeichentischmethoden eine von ihm als Klein'sche Lupe mit Mikrometer benannte Kombination, die in Verbindung mit dem Czapskiokular gebraucht wird. Es wird über das Czapskiokular ein Röhrenstutzen geschoben, der oben eine verschiebbare aplanatische Lupe, in der Mitte ein verstellbares Okularmikro-

[1]) F. Becke, Denkschriften der Wiener Akad. **75**, I.

[2]) F. Becke, Tschermak's Min.-Petr. Mitt. **14**, 375 (1895).

meter trägt. Man stellt mit dem Czapskiokular die Stelle scharf ein, so zwar, daß das Fadenkreuz scharf zu sehen ist, setzt dann die Klein'sche Lupe auf und verschiebt die Lupe so lange, bis das Objektivdiaphragma scharf gesehen wird, dann ist das Interferenzbild auch scharf sichtbar. Die Skala muß ebenfalls so eingestellt werden, daß sie scharf und ohne Parallaxe gegen das Interferenzbild zu zeigen, gesehen wird. Nunmehr erfolgt die Ablesung der Teilstriche zwischen den Punkten beispielsweise der optischen Achsen oder der Mittellinie und einer Achse. Ebenso wie bei den Zeichentischmethoden muß auch hier die Konstante k empirisch bestimmt werden, indem man in die Formel

$$k \,.\, d = \sin E$$

die Werte d und sin E, die man an einer Platte ermittelt hat, einsetzt. Dann kann man in gleicher Weise für die verschiedenen Anzahlen von Teilstrichen und für verschiedene Brechungsquotienten Kurven konstruieren, welche unmittelbar das Ablesen des zu einer Teilstrichanzahl gehörigen wahren Wertes des Winkels gestatten.

Mikrometer- und Schraubenmikrometer-Okulare.

Auch mit Hilfe der Schraubenmikrometerokulare oder einfacher Mikrometerokulare läßt sich der Winkel der zwei Punkten des Interferenzbildes entsprechenden Richtungen messen, indem entweder der Abstand direkt abgelesen wird oder die Verschiebung eines Fadenkreuzes an der Trommel einer Mikrometerschraube abgelesen wird. In allen Fällen muß für das entsprechende Instrumentensystem die Skala auf die angegebene Weise mit Hilfe einer vorher ausgemessenen Platte ausgewertet werden. Fig. 54 zeigt ein derartiges Schraubenmikrometerokular, von der Firma C. Reichert angefertigt.

Fig. 54

F. E. Wright[1]) hat ein Doppelschrauben - Mikrometer konstruiert, dessen Anwendungsmöglichkeit bedeutend größer ist als die

[1]) F. E. Wright, Tschermak's Min.-Petr. Mitt. **27**, 293 (1908).

des einfachen Schraubenmikrometerokulares. Der tote Gang der Schrauben ist auch bei diesen Messungen durch Einstellen im gleichen Drehungssinn auszuschalten.

M. Schwarzmann[1]) hat zur Ermittlung der zu den linearen Entfernungen gehörigen Winkelwerte eine nach dem Prinzipe des logarithmischen Rechenschiebers gezeichnete doppelte Skala vorgeschlagen; auf der einen Teilung sind die Werte für 2E aufgetragen, auf der zweiten Teilung die Mikrometerteilzahl. Es wird nun an einer Platte mit bekanntem 2E die Anzahl der zugehörigen Mikrometerteile ermittelt und die beiden Teilungen so untereinandergelegt, daß über der Mikrometerteilanzahl der entsprechende Wert 2E zu liegen kommt; dann entsprechen sich alle übrigen Teilstriche beider Skalen. E. A. Wülfing[2]) hat darauf hingewiesen, daß diese Art der Auswertung so lange richtig ist, als man k als Konstante betrachtet; inwieweit dies der Fall ist, ist oben erörtert worden. Durch diese Schwarzmann'sche Achsenwinkelskala ist aber nur der Wert 2E gegeben, es muß jetzt erst der wahre Wert des Winkels berechnet werden. In dieser Hinsicht sind die von F. Becke vorgeschlagenen Kurven praktischer, weil dort alle Rechenoperationen ein- für allemal im voraus erledigt werden können und man die für die verschiedenen Werte der Brechungsquotienten geltenden Kurven übereinander auf demselben Blatte eintragen kann. Außerdem ist hier noch die Kurve für 2E einzutragen.

Ueber Achsenwinkelapparate und die damit auszuführenden Messungen soll hier nichts gesagt werden, da in den meisten Fällen bei Mineralsynthesen nur mikroskopisch auswertbare Individuen erhalten werden; es sind deshalb bei Abfassung dieser kurzen Uebersicht in erster Linie die mikroskopischen Untersuchungsmethoden behandelt worden. Bezüglich der anderen optischen Methoden muß auf die einschlägigen Lehr- und Handbücher verwiesen werden, wie denn auch dieser Abriß nur eine Einführung in die mikroskopischen Untersuchungsmethoden darstellt. Eine eingehendere Beschäftigung mit den hier erwähnten Methoden wird automatisch zum Studium der Originalarbeiten und der großen Hand- und Lehrbücher führen.

[1]) M. Schwarzmann, Neues Jahrb. f. Min. usw. 1896, I, 52.
[2]) Rosenbusch-Wülfing, Mikrosk. Phys. I, 1. Hälfte, 330 (1904).

Ueberblick.

Wenn wir also kurz zusammenfassen, so hätten wir bei optisch isotropen Mineralen unser Augenmerk auf Spaltbarkeit, Umrisse, Orientierung von Einschlüssen, sowie namentlich auf die Lichtbrechung zu lenken, und festzustellen, ob es sich um amorphe Produkte oder tesseral kristallisierende Substanzen handelt. Bei anisotropen Mineralen ergibt sich ein ganz ungleich weiteres Feld; die Lichtbrechung muß in orientierten Schnitten gemessen werden, so daß die extremen Werte der Brechungsquotienten bestimmt werden, ebenso ist der Betrag der Doppelbrechung in orientierten Schnitten zu bestimmen, und das gleiche gilt für Ermittlung der Schwingungsrichtungen und Auslöschungswinkel. Es ist die Entscheidung zu treffen, ob ein einachsiges oder zweiachsiges Mineral vorliegt, ebenso ist der optische Charakter zu bestimmen; kennt man den optischen Charakter, so ist dadurch die optische Orientierung für einachsige Kristalle gegeben. Für zweiachsige Kristalle jedoch muß die optische Orientierung, das ist die Lage der in optischer Hinsicht bevorzugten Richtungen, die Lage der Hauptschwingungsrichtungen, die der optischen Achsen und der Achsenebene gegenüber den kristallographischen Achsen bestimmt werden.

Mit Hilfe der Beobachtungen im konvergenten Lichte, der Ermittlung der Auslöschungsrichtungen in Schnitten, in denen die Lage der kristallographischen Richtungen bekannt ist, gelingt uns die Feststellung, wie beide Arten von Richtungen gegeneinander gelagert sind. Dadurch, sowie durch die Beobachtung der Dispersionserscheinungen wird man auf ein bestimmtes Kristallsystem geführt; bei einachsigen Kristallen ist die Ermittlung des Kristallsystems nur durch Beobachtung von Spaltbarkeit, Umrissen usw. möglich. Auch bei zweiachsigen Kristallen wird die Beobachtung dieser Eigenschaften unser Urteil unterstützen. Die Absorptionsverhältnisse sind bei einachsigen wie bei zweiachsigen Mineralen zu beobachten und haben

häufig großen diagnostischen Wert; bei zweiachsigen Kristallen ist schließlich noch die Größe des Achsenwinkels zu ermitteln.

Das Gesagte läßt sich in folgender Tabelle darstellen:

Optisches Verhalten		Kristallsystem	Differenzierende Merkmale	Zu bestimmende Konstanten
Optisch isotrop		amorph		Lichtbrechung
		tesseral	Kristallumrisse Spaltrisse Einschlüsse	
Optisch anisotrop	einachsig	trigonal tetragonal hexagonal	Kristallumrisse Spaltbarkeit Einschlüsse	Lichtbrechung Doppelbrechung Pleochroismus Optischer Charakter
	zweiachsig	rhombisch	disymmetrische Dispersion	Lichtbrechung Doppelbrechung Auslöschungsrichtungen Optische Orientierung Pleochroismus Optischer Charakter Achsenwinkel Dispersionserscheinungen
		monoklin	monosymmetrische oder dimetrische Dispersion	
		triklin	asymmetrische Dispersion	

In einer Reihe ausgezeichneter Lehr- und Handbücher sind die Daten zusammengetragen, welche für die einzelnen Mineralarten charakteristisch sind. Die Identifizierung eines untersuchten Produktes, das einem bekannten Mineral entsprechen soll, mit diesem Mineral gelingt um so leichter, mit je größerer Sorgfalt die Konstanten ermittelt werden, die für dieses Mineral bezeichnend sind; auf Grund qualitativer Beobachtungen ist eine Identifizierung nur äußerst selten verläßlich. Ich möchte auch an diese Stelle einen Satz F. E. Wright's[1]) stellen: „Die Qualität unserer quantitativen Arbeit ist weit wichtiger als die Quantität unserer qualitativen Arbeit."

[1]) F. E. Wright, Neues Jahrb. f. Min. usw., Beil.-Bd. **35**, 758 (1913).

Anhang.

Bestrahlungsversuche.

C. Doelter hat systematische[1]) Bestrahlungsversuche an Mineralien durchgeführt, um das Wesen der färbenden Substanzen der Mineralien festzustellen.

Neben den Radiumstrahlen kommen Röntgen-, Kathodenstrahlen und ultraviolettes Licht in Betracht.

Bei Radiumbestrahlungen werden die Präparate, die möglichst flach sein sollen, in unmittelbarste Nähe des Radiumpräparates gelegt und dort durch Wochen oder Monate belassen; 0,5—1 g Radiumchlorid genügen meist zur Bestrahlung.

Von Interesse ist es, die verschiedenen Strahlungsgattungen gesondert auf Mineralkörper einwirken zu lassen. Die drei Strahlenarten (α, β und γ-Strahlen) sind unter anderem durch ihr verschiedenes Durchdringungsvermögen charakterisiert. Die α-Strahlen werden schon durch etwa 0,0005 cm Aluminiumblech zur Hälfte absorbiert, die β-Strahlen durch 0,05 cm, die γ-Strahlen durch 8 cm[2]). Besteht das absorbierende Medium aus einem anderen Stoffe, so gilt das Näherungsgesetz, daß die zur Absorption einer beliebigen Strahlenart erforderlichen Dicken sich umgekehrt verhalten wie die spezifischen Gewichte.

Um die Wirkung der verschiedenen Strahlen allein zu studieren, benützten C. Doelter und H. Sirk[3]) folgende Methode: Nach einem von Meyer und v. Schweidler[4]) angegebenen Verfahren wird auf Platin aus einer Lösung von Radiobleiazetat das nur α-strahlende Polonium niedergeschlagen, das nun allein α-Strahlen aussendet.

[1]) C. Doelter, Das Radium und die Farben (Dresden 1912).

[2]) E. Rutherford, Die Radioaktivität, deutsch von Aschkinaß (Berlin 1907).

[3]) C. Doelter und H. Sirk, Sitz.-Ber. der Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, Mathem.-naturw. Klasse [IIa], **119** (1910).

[4]) St. Meyer und v. Schweidler, Sitz.-Ber. der Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien [IIa], **115** (1906).

Bezüglich der β- und γ-Strahlen gibt die verschiedene Durchdringungsfähigkeit eine Handhabe dafür, um welche der beiden Strahlengattungen es sich jeweilig handelt.

Um die Einwirkung ultravioletten Lichtes auf die Mineralien zu studieren, verwendet man zweckmäßig eine Quecksilberlampe.

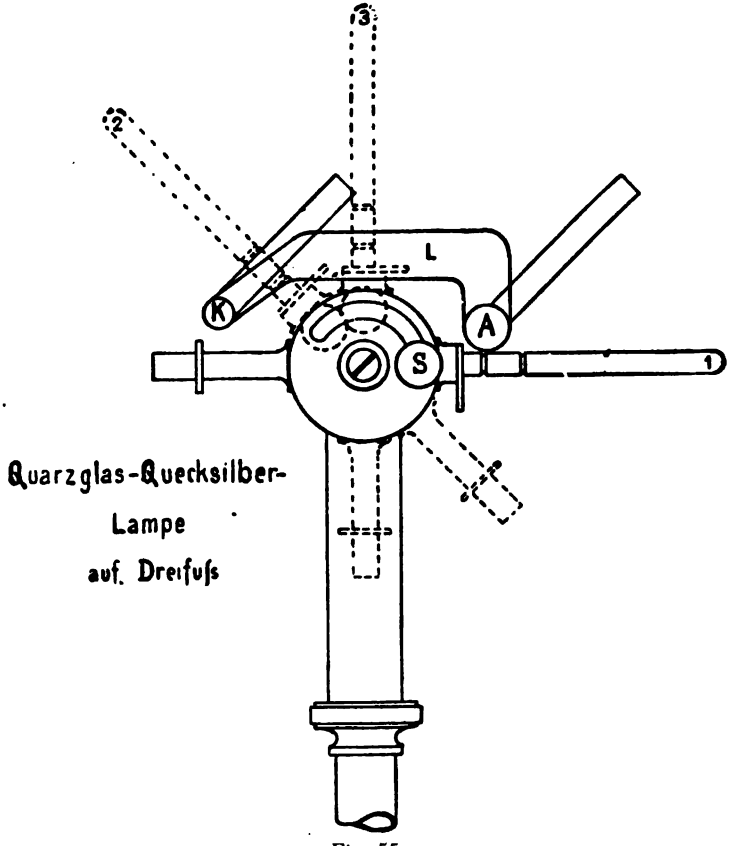


Fig. 55

An der Quecksilberlampe[1]) (Fig. 55) unterscheidet man das Leuchtrohr L, das Anodengefäß A und das Kathodengefäß K. Die Stromzuführung geschieht durch die in schräger Richtung am linken und rechten Ende aufwärtsführenden Rohransätze.

Die Lampe ist auf einem Gestell befestigt, auf dem sie höher und tiefer gestellt und zur Zündung gekippt werden kann. In der Ruhelage soll die Lampe eine geringe (ca. 5°) Neigung nach dem

[1]) Zu beziehen durch die Firma W. C. Heraeus (Hanau).

positiven Polgefäß hin haben, so daß nach dem Kippen einerseits das negative Polgefäß bis in die zylindrische Verjüngung hinein mit Quecksilber gefüllt bleibt und andererseits der Ueberschuß an Quecksilber zum positiven Pol zurückfließt. Vor der Zündung soll das negative Polgefäß vollkommen, d. h. bis in die zylindrische Verjüngung hinein mit Quecksilber gefüllt sein. Unsere Lampe vermag bei 220 Volt Netzspannung dauernd zu brennen bei einer Elektrodenspannung von ca. 25 Volt und ebensowohl bei einer solchen von 180 Volt; bei Akkumulatorenstrom auch bis zu 140 oder 200 Volt. Um in diesen Grenzen die Lampe bei jeder beliebigen Spannung brennen lassen zu können, muß ein regulierbarer Vorschalt-Widerstand von insgesamt ca. 70 bis 75 Ohm zur Verfügung stehen, der eine Belastung von 2—2,5 Ampere dauernd und vorübergehende Belastungen bis zu 5—6 Ampere verträgt.

Die Zündung der Lampe erfolgt in der Weise, daß man den Hebel (siehe Fig. 55) aus der Lage 1 in die Lage 2 bringt; hierbei fließt ein zusammenhängender Faden vom positiven Pol zum negativen. Beim Zerreißen dieses Fadens entsteht der Lichtbogen, worauf man die Lampe wieder in horizontale Lage versetzt, indem man den Hebel in die Lage 1 bringt. Dabei fließt das übergelaufene Quecksilber zum positiven Pol zurück. Die Klemmschraube dient zur Befestigung des ganzen drehbaren Teiles. Will man die Lampe in vertikaler Lage brennen lassen, so dreht man, nachdem die Lampe den stationären Zustand erreicht hat, den Hebel in die Lage 3 und befestigt wieder in dieser Lage mit der Klemmschraube s. Es empfiehlt sich, vor dem Zünden diese Bewegung auszuführen, ohne daß die Stromquelle angelegt ist, um sich zu überzeugen, daß der Mechanismus richtig funktioniert. Es muß vor allem vermieden werden, daß beim Kippen so viel Quecksilber vom positiven zum negativen Pol überfließt, daß das vordere Ende der in das Quecksilber tauchenden metallischen Zuleitung beim Heben oder Zurücksenken in die Ruhelage aus dem Quecksilber herausragt, andernfalls würde der Lichtbogen an dieser Zuleitung anfassen und diese zum Schmelzen bringen, oder es würde doch wenigstens das Vakuum der Lampe durch die aus dem Drahte freiwerdenden Gase verschlechtert werden.

Das Leuchtrohr soll vor jedesmaligem Ingangsetzen der Lampe mit Alkohol gereinigt werden. Andernfalls brennen die auf dem Rohr befindlichen Staubteile und Fingerabdrücke fest und be-

einträchtigen die Durchsichtigkeit des Glases. Man setze die Lampe niemals in Gang und nähere sich der brennenden Lampe niemals, ohne die Augen durch eine Brille zu schützen.

Die kräftige ultraviolette Strahlung der Lampe erzeugt auch bei kürzester Einwirkung eine schmerzhafte Augenentzündung. Auch die Wirkung auf die übrige Haut ist sehr intensiv; man schalte deshalb am besten ein schwarzes Tuch zwischen Lampe und Beobachter.

Um die erloschene Lampe von neuem zünden zu können, muß man das Rohr erst kurze Zeit (ein bis zwei Minuten) abkühlen lassen. Man versäume nicht, vor erneuter Zündung den Vorschaltwiderstand genügend zurückzuschalten.

Ueber die näheren Details bei der Behandlung der Lampe siehe die von W. C. Heraeus jeder Lampe mitgegebene Anleitung[1]).

H. Lehmann[2]) hat für die Beobachtung von Lumineszenzerscheinungen im ultravioletten Lichte eine Versuchsanordnung angegeben, welche es gestattet, auf das Präparat nur die ultravioletten Strahlen mit Ausschluß aller anderen im sichtbaren Spektralgebiet liegenden Strahlen einwirken zu lassen. Zu diesem Zwecke verwendet er eine Filterküvette aus Blau-Uviolglas, welche mit Kupfersulfatlösung gefüllt wird, sowie eine an der Außenwand der Küvette aufgetragene Schicht von Gelatine, in welcher Nitrosodimethylanilin gelöst ist. Da diese Schicht empfindlich ist, so kann sie durch eine dritte Blau-Uviolglasplatte geschützt werden; es ist das Nitrosodimethylanilin auch in wässeriger Lösung verwendbar, dann gebraucht man eine zweiteilige Küvette mit Zwischenwand.

Als Lichtquelle verwendet man entweder die schon erwähnte „Quarzlampe" von Heraeus, oder aber eine Bogenlampe mit „Kohlenstäben für Eisenlicht" (von Gebrüder Siemens). Als Kondensorlinse wird eine plankonvexe Quarzlinse gebraucht; in einiger Entfernung von dieser Linse ist das Filter aufgestellt. Will man kleine Flächen bestrahlen, so sammelt man die Strahlen durch eine Quarzlinse und bringt im Vereinigungspunkt die zu beobachtende Substanz auf einem Tischchen an. Eine derartige Versuchsanordnung hat H. Lehmann abgebildet, sie ist in Fig. 56 wiedergegeben.

Auf dieser Abbildung ist zu sehen, wie der ganze Raum zwischen Bogenlampe und Filter lichtdicht abgedeckt ist; weiter wird hier die

[1]) Entnommen aus R. Küch und T. Retschinsky, Ann. d. Physik **20**, 563 (1906).

[2]) H. Lehmann, Verh. d. Deutschen Physik. Ges. **12**, 890 (1910).

Kupfersulfatlösung als Kühlflüssigkeit verwendet, falls die Lampe mit mehr als 5 Ampère benützt wird.

Mit dieser Versuchsanordnung hat E. Engelhardt[1]) systematische Versuche angestellt; bereits früher hat A. v. Loehr[2]) Edelsteine und Perlen auf diese Weise untersucht.

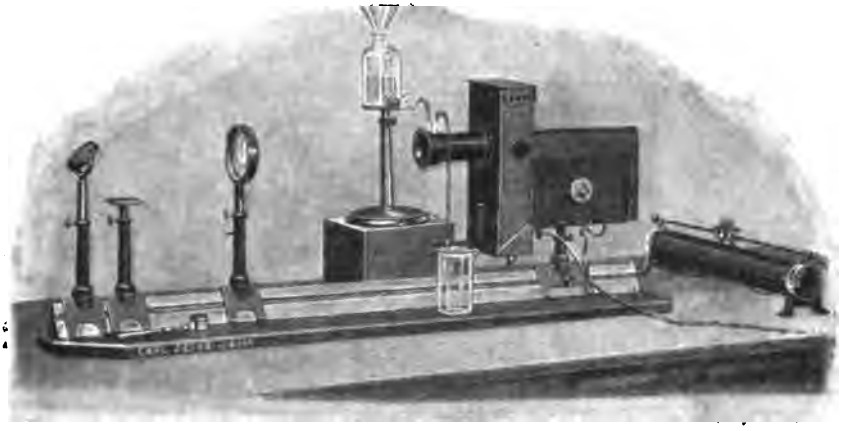


Fig. 56

Weiter sind auch mit Kathodenstrahlen ähnliche Versuche angestellt worden. Die Substanz wird am besten auf ein Tischchen in die Röhre nahe der Kathode eingebracht und die Röhre sodann auf der Luftpumpe evakuiert. A. Pochettino[3]) hat umfassende Versuche an Kristallen ausgeführt, wobei er die zu prüfenden Kristalle an einem das der Kathode gegenüberliegende Ende verschließenden Glasstöpsel derart befestigte, daß der Reihe nach verschiedene Kristallflächen getroffen werden konnten. Durch eine seitlich eingesetzte planparallele Glasplatte wurde das austretende Lumineszenzlicht durch ein Polarisationsspektrophotometer auf Polarisationsgrad und auf seine Beschaffenheit untersucht. Diese Versuche sind namentlich dann wichtig, wenn es sich um den Vergleich von Färbemitteln in natürlichen und künstlichen Mineralien handelt. C. Doelter[4]) hat früher Versuche mit Kathodenstrahlen angestellt und namentlich die Farbenveränderungen unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen studiert.

[1]) E. Engelhardt, Dissertation (Jena 1912).
[2]) A. v. Loehr, Tschermak's Min.-Petr. Mitt. **31**, 35 (1912).
[3]) A. Pochettino, Zeitschr. f. Krist. **51**, 125 (1912).
[4]) C. Doelter, Sitzber. d. Wiener Akad. **120**, I, 73 (1911).

Ebenso hat C. Doelter[1]) den Einfluß der Röntgenstrahlen auf die Mineralfärbungen untersucht; dabei wurden die Minerale durch verschieden lange Zeit mit Röntgenstrahlen behandelt und besonders die Farbenveränderungen beobachtet. Beim Vergleiche mit den Wirkungen der γ-Strahlen bei der Bestrahlung mit Radium ergab sich, daß zumeist die γ-Radiumstrahlen eine stärkere Wirkung ausüben. Die Wirkung der Röntgenstrahlen ist verschieden, je nachdem verschieden harte oder weiche Röhren angewendet werden. Bei derartigen Versuchen wären weiter die Lumineszenzerscheinungen genau zu verfolgen und namentlich wären auch Versuche mit solchen Röhren zu machen, in denen die Röntgenstrahlen im Vakuum auf die Minerale zu wirken vermögen, wie dies durch Befestigung der Minerale an einem eingeschliffenen Glasstöpsel, ähnlich wie bei den Versuchen von A. Pochettino mit Kathodenstrahlen, leicht zu erreichen wäre.

Alle diese Bestrahlungsversuche können, wie schon erwähnt, mit großem Vorteil zur Identifizierung von färbenden Zusätzen bei natürlichen und künstlichen Mineralien angewendet werden.

[1]) C. Doelter, Sitzber. d. Wiener Akad. **117**, I, 819 (1908).

Sach-Register

Abbé'scher Würfel 129
Abbiegen der Platindrähte 53
Absorptionsunterschiede 109
Abschneiden der Thermoelementdrähte 53
Abschreckungsmethode von N. L. Bowen 71
Abschwächungsfaktor 61
Abkühlungskurven 68
Absorptionskoeffizient 62
Achsenbilder, Ausmessung der 129
Achsenwinkelskala nach M. Schwarzmann 138
Achsenwinkelapparat 138
Aequatorialskiodromen 112
Alundum 21
Angreifbarkeit des Platins 16
Antidromes Ende 115
Asbestschirme 58
Asymmetrische Dispersion 120
Ausflußgeschwindigkeit, Methode der 73
Auslöschungsrichtungen 97
Auswaschen 14
Außenwickelung 25
Autoklaven 6

Beimengungen, Herabsetzung des Schmelzpunktes durch 45, 65, 77
Bertrand'sche Linse 110
Berylliumoxyd 19
Beschmutzung der Thermoelementdrähte 53
Bestrahlungsversuche 141
Brechungsquotienten 99

Chemikalien f. Silikatschmelzen 45
Czapski-Okular 111

Diamantnadel 77
Dickenmessung im Mikroskop 94
Differentialmethode von Roberts-Austen 64
Diffusion 48
Dimetrische Dispersion 120
Dissoziation, thermische 65
— thermolytische 65
Diopsid, Kristallisation 71
Dispersion der Auslöschungsschiefe 120
Disymmetrische Dispersion 120
Dispersion, asymmetrische 120
— dimetrische 120
— disymmetrische 120
— gekreuzte 120
— geneigte 120
— horizontale 120
Doppelbrechende Minerale 95
Doppelbrechung, Messung der 106
Drehen der Thermoelemente 56

Eichung 52, 59
Eiskessel 57
Elektrolytische Leitung 87
Elektromotorische Kraft, Tabelle 66
Elektronenleitung 87
Empfindlichkeit des Thermoelementes 54
Entwässerung 9
Erhitzungsgeschwindigkeit 66, 78
Erhitzungskurven 68, 72

Erhitzungsmikroskop mit Innenheizung 76
Erstarrungspunkte, Bestimmung derselben 68, 76
Explosion der Glasrohre 5
Extraktionsgefäße 13

Farbenfilter, rotes und gelbes 76
Filterlampe für ultraviolettes Licht 144
Filterkerzen, Pukall'sche 13
Filtrierrohre 9
Fingertiegel 60
Flüchtigkeit des Iridiums 63
— des Platins 59

Galvanometer 58
Gase, Herstellung reiner 82
—, reduzierende 52
Gasöfen 37
Gekreuzte Dispersion 120
Geneigte Dispersion 120
Gewichtsprozente, Berechnung 47
Glasur der Schutzrohre 55
Gleichgewichtszustände, langsame Einstellung derselben 68, 73
Glühen der Thermoelementdrähte 54

Hauptschnitt 111
Hauptschwingungsrichtungen 111
Heizmikroskope 74
Homodromes Ende 115
Horizontale Dispersion 120

Inhomogenität, physikalische 54
Innenwickelung 31
Interferenzfarben bei hohen Temperaturen 77, 78, 96
Interferenzbilder:
einachsiger Kristalle 113
zweiachsiger Kristalle 116
Iridiumstreifen 62
Isogyre 114
Isolierung der Thermoelementdrähte 54

Jadeit 71
Justierung des Mikroskopes 93

Kalorimetrische Messungen 73
Kalziumoxyd 19
Kathodenstrahlen 145
Katalysatoren 43
Kirchhoff'sches Gesetz 89
Kitte 21
Klein'sche Lupe mit Mikrometer 136
Klemmschrauben der Thermoelemente 56
Kompensationsmethode von Lindeck 58, 59
Konoskopische Methoden 129
Konoskopische Untersuchung 110
Kontaktvorrichtung von H. v. Wartenberg 87
Konvergentes Licht 110
Korngröße 65
Korrekturtabelle für konoskopische Messungen 134
Korrektur der gemessenen Temperaturen 57
Korrosion 51
Kristallisationsgeschwindigkeit 68, 76, 79
Kristallisationsvermögen 68, 76, 80
Kühlung der Lötstellen 56
Kupferblock 5
Kurzschlußöfen 33
Kurven, Gestalt derselben bei Silikatschmelzen 67

Längenmessung im Mikroskop 94
Leidenfrost'sches Phänomen 72
Leitfähigkeit, elektrische 12, 84
Leitungen, elektrische 23
Lichtbogenofen 36
Lichtlinie 100
Liliputbogenlampe 75
Löslichkeit, Bestimmung der 11

Magnesit, Veitscher 19, 20, 31, 48
Magnesia, gebrannte 21, 22, 49
Mallard'sche Konstante 133
Marquardt'sche Masse 18, 20
Mèkerbrenner 39
Meridianskiodromen 112

Messung der Auslöschungsschiefe 97
— der Brechungsquotienten 99
— der Dicke eines Präparates 94
— der Doppelbrechung 106
— von Längen 94
— von Winkeln 95
Metallflanschenverschluß 29
Methode, optische 63
— thermische 63
Mikrometerokular 137
Mikrokonoskop 110
Mikropyrometer von G. K. Burgess 63
Mikroskoppyrometer 63
Mikrovolt 66
Millivolt 66
Mischkristalle 68
Mittellinien 111
Molare Lösungen 2
Molekülprozente, Berechnung 46, 47

Nebeneinanderschaltung der Thermoelemente 64
Nebenschluß, Schaltung 89
Netzokular 80
Nicol'sches Prisma 92
Normallösungen 2
Oberflächenspannung 65, 73
Optische Achsen 111
Optisch anisotrope Körper 95
Optisch isotrope Körper 95
Optische Normale 112
Optische Orientierung 112
Optische Reaktion 128
Optisch negative Kristalle 121
Optische Untersuchungsmethoden 91
Optisch positive Kristalle 121
Optischer Charakter, Bestimmung des 121
Orthoklas 71
Oxydation, Schutz vor 50

Peltiereffekt 89
Photographieren der Schmelzvorgänge 76
Plagioklase, saure 71
Platinfolie 72, 77
Platinieren der Schutzrohre 55
Platinschiffchen, Methode mit dem 70
Pleochroismus 109
Poggendorf'sche Spiegelablesung 58
Polarisationsstrom 87, 88
Porzellan, Berliner 19
Meißner 19
Pyrometer von Wanner, von Holborn-Kurlbaum 60, 61

Quarzgefäße 19
Quarzglas-Quecksilberlampe 142
Quarzgutkapillaren 52
Quecksilber, Abschreckung mit 70, 71

Radiumstrahlung 141
Reinigung der Platingefäße 17
— der Thermoelemente 53
Reinheit der Materialien 60
Registriergalvanometer 59
Röntgenstrahlung 146
Rühren der Schmelzen 68, 69

Schamotte, Pariser 49
Schießöfen 5
Schmelzpunkte, Bestimmung derselben 63, 65, 68, 76
Schmelztiegel 48, 49
Schraubenmikrometerokular 137
Schutzrohre, Zerstörung derselben 54, 55
Schutzmantel, Faraday'scher 31
Schwingungsrichtungen 95
Siloxyd 19
Silundum 35
Skiodromen 112
Spezifisches Gewicht, Messung desselben bei hohen Temperaturen 73
Spezifische Wärme von Silikaten 65
Stahlgefäße 6
Stellung der Thermoelemente in der Schmelze 55
Synthese, hydrothermale 1
Systeme, ternäre, graphische Darstellung 47

Temperatur-Konzentrationsdiagramme 70

Temperaturmessung 52
Temperaturskala von R. Vogel 57
Thermoelemente 51
Thermostrom 52
Thoroxyd 21
Titanoxyd 19
Totalreflektometer 103, 104, 105
Tonerde 19, 21, 22
Tridymit, Umlagerung zu 77

Ueberblick über die optischen Methoden 139
Ueberhitzung der Silikate 66, 78
Ultraviolettes Licht 142
Umwandlungen, polymorphe 65
Umwandlungspunkte, Bestimmung derselben 63, 76, 77, 79
Umwandlungswärme von Silikaten 72
Unterkühlung 79

Vakuum, Erhitzung im 41
Veränderungen, chemische 65
Verfahren bei Ermittelung von nahe beieinander liegenden Schmelzpunkten 73
Verunreinigungen von Schmelzen 65, 67
Verzögerung der Temperatur 67
Viskosität der Silikate 63, 64, 70
Viskositätsmessungen 73

Wärmeeffekt, Undeutlichkeit desselben 64
Wärmeleitfähigkeit von Silikaten 65
Widerstände 75
Widerstandsöfen, elektrische 22
Widerstandsfähigkeit des Glases 4
Winkelmessung im Mikroskop 95
Wheatston'sche Brücke 87

Zeichenapparat 129
Zeichentisch 129
Zentrierung des Mikroskopes 93
Zirkonoxyd 19
Zirkonrohre 19
Zusammenschweißen der Thermoelementdrähte 53

JUN 23 1915

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

In meinem Verlage erscheint:

Handbuch der Mineralchemie

bearbeitet von

Prof. Dr. *G. d'Achiardi*-Pisa, Dr.-Ing. *R. Amberg*-Pittsburgh, Dr. *F. R. von Arlt*-Wien, Geh.-Rat Prof. Dr. *M. Bauer*-Marburg, Prof. Dr. *E. Baur*-Zürich, Prof Dr. *F. Becke*-Wien, Dr. *E. Bardel*-Grenzhausen, Prof. Dr. *F. Berwerth*-Wien, Prof. Dr. *G. Bruni*-Padua, Hofrat Prof. Dr. *F. W. Dafert*-Wien, Priv.-Doz. Dr. *E. Dittler*-Wien, Prof. Dr. *M. Dittrich*-Heidelberg †, Hofrat Prof. Dr. *E. Donath*-Brünn, Hofrat Prof. Dr. *C. Doelter*-Wien, Prof. Dr. *L. Duparc*-Genf, Betriebsleiter Dr.-Ing. *K. Eisenreich*-Schindlerswerk bei Bockau i. Sa., Priv.-Doz. Dr. *K. Endell*-Berlin, Prof. Dr. *A. von Fersmann*-Moskau, Prof. Dr. *G. Flink*-Stockholm, Dr. *R. von Görgey*-Wien, Priv.-Doz. Dr. *B. Gossner*-München, Prof. Dr. *W. Heinisch*-Brünn, Priv.-Doz. Dr. *Hengtein*-Karlsruhe, Dr. *K. Herold*-Wien, Dr. *M. Herschkowitsch*-Jena, Priv.-Doz. Dr. *A. Himmelbauer*-Wien, Dr *H. C. Holtz*-Genf, Prof. Dr. *O. Hönigschmid*-Prag, Prof. Dr. *P. Jannasch*-Heidelberg, Priv.-Doz Dr. *A. Kailan*-Wien, Prof. Dr. *E. Kaiser*-Gießen, Prof. Dr. *J. Koenigsberger*-Freiburg i. Br., Priv.-Doz. Dr. *St. Kreutz*-Krakau, Prof. Dr. *A. Lacroix*-Paris, Prof. Dr. *A. Ledoux*-Brüssel, Dr. *H. Leitmeier*-Wien, *R. E. Liesegang*-Frankfurt a. M., Geh.-Rat Prof Dr. *G. Linck*-Jena, Oberkustos Dr. *J. Loczka*-Budapest †, Dr. *R. Manzelius*-Stockholm, Prof. Dr. *W. Meigen*-Freiburg i. Br., Prof. Dr. *St. Meyer*-Wien, Dr. *H. Michel*-Wien, Priv.-Doz. Dr. *L. Moser*-Wien, Prof. Dr. *R. Nacken*-Leipzig, Prof. Dr. *R. Nasini*-Pisa, Dir. Dr. *K. Peters*-Oranienburg-Berlin, Prof. Dr. *W. Prandtl*-München, Hofrat Prof. Dr. *R. Pribram*-Wien, Prof. Dr. *G. T. Prior*-London, Prof. Dr. *K. Redlich*-Prag, Dr. *R. Rieke*-Charlottenburg, Priv.-Doz. Dr. *A. Ritzel*-Jena, Prof. Dr. *J. Samojloff*-Moskau, Prof. Dr. *R. Scharizer*-Graz, Dr. *M. Seebach*-Leipzig, Prof. Dr. *Hj. Sjögren*-Stockholm, Prof. Dr. *F. Slavík*-Prag, Prof. Dr. *H. Stremme*-Berlin, Dr. *St. J. Thugutt*-Warschau, Prof. Dr. *St. Tolloczko*-Lemberg, Hofrat Prof Dr. *G. v. Tschermak*-Wien, Prof. Dr *P. v. Tschirwinsky*-Nowo-Tcherkassk, Dr. *R. Vogel*-Göttingen, Prof. Dr. *J. H. L. Vogt*-Trondhjem, Prof. Dr. *R. Wegscheider*-Wien, Prof. Dr. *F. Zambonini*-Turin, Dr. *E. Zschimmer*-Jena.

herausgegeben

mit Unterstützung der Königl. Akad. der Wissenschaften in Wien

von

Hofrat Prof. Dr. C. DOELTER

Vorstand des Mineralogischen Instituts an der Universität Wien

Vier Bände

Band I sowie **Band II, 1. Hälfte** liegen komplett vor, von **Band III** bereits 4 Lieferungen = 40 Bogen.

Lexikon-Oktavformat, Band I 1008 S., Band II¹ 848 S. mit 125 resp. 37 Abbild.

INHALT:

Band I enthält: die Allgemeine Einleitung, Kohlenstoff, Karbonate, Karbide, Silikate (Allgemeines).

Band II behandelt den Zusammenhang der physikalischen, besonders der optischen Eigenschaften mit der Zusammensetzung der Silikate, Paragenesis der natürlichen Kieselsäuremineralien, Konstitution der Silikate, die natürlichen Kieselsäureverbindungen, Quarz, Chalzedon, Opal, Achat und weiter sämtliche Silikate.

Band III wird enthalten: Titanoxyd, Zirkonoxyd, Zinnoxyd, Titanate, Zirkoniate, Thorate, Silikotitanate und Silikozirkoniate — Borsäure und Borate, Aluminiumoxyd und Aluminiumhydrate; Aluminate, Eisen, Meteoreisen, Eisenoxyde und Eisenoxydhydrate, Manganoxyde, und Manganhydroxyde, Manganite — Nitrate, Phosphate, Vanadate, Arseniate, (Arsenite), Antimonate, Niobate, Tantalate.

Band IV wird enthalten: Kupfer und Kupferoxyd, Zinkoxyd, Bleioxyd, Silber, Gold, Quecksilber, Platin und Platinmetalle, Schwefel, Sulfide nebst Arseniden und Antimoniden, Sulfosalze, Telluride, Selenide, Sulfate — Molybdänoxyde, Molybdate und Chromate, Wolframsalze, Uranate, radiumhaltige und heliumhaltige Mineralien. — Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide — Organische Verbindungen.

Erscheinungsweise: Der Umfang des Werkes ist auf zirka 200 Bogen vorgesehen. Es erscheinen 4 Bände und die Bände wieder in einzelnen Unterabteilungen verschiedenen Umfangs. Subskriptionspreis beträgt pro Bogen in Lexikon-Oktav 65 Pf. und setzt voraus, daß das ganze Werk abgenommen wird. Bei einzeln bezogenen Bänden und Lieferungen kostet der Bogen 75 Pf. Das Werk wird Ende 1915 vollendet sein, da eine rasche Aufeinanderfolge der Lieferungen gewährleistet ist.

Preis: Band I Mk. 41.60 brosch., Mk. 45.— in Leder geb.
Band II¹ Mk. 35.10 brosch., Mk. 38.50 in Leder geb.